

# 中药墨旱莲中的三萜皂苷

赵越平<sup>1\*</sup>, 汤海峰<sup>1</sup>, 蒋永培<sup>1</sup>, 王忠壮<sup>2</sup>, 易杨华<sup>2</sup>, 雷其云<sup>1</sup>

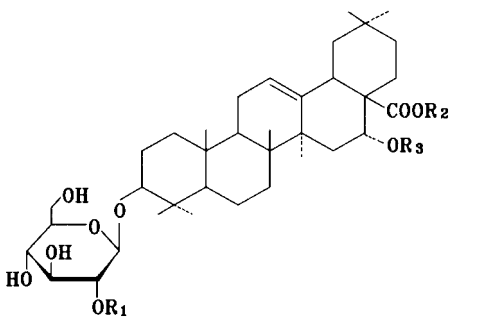
(1. 第四军医大学西京医院药剂科, 陕西 西安 710032; 2. 第二军医大学药学院, 上海 200433)

摘要: 目的 研究中药墨旱莲 *Eclipta prostrata* L. 中的三萜皂苷化合物。方法 应用柱色谱和 HPLC 法分离纯化, 通过光谱分析 (IR, MS, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, DEPT, HMQC 和 HMBC) 鉴定其化学结构。结果 分离并鉴定了 5 个三萜皂苷, 其中 2 个新化合物 eclalbasaponins XI (4) 和 XII (5) 的结构分别为: 3- O-[β-D-吡喃葡萄糖(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖]-16α-乙氧基-齐墩果酸-28-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(4) 和 3-O[(2-O-硫酰基-β-D-吡喃葡萄糖)(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖]-刺囊酸-28-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(5)。结论 4 和 5 为新化合物, 1 和 5 具有诱导稻瘟霉菌丝变形活性。

关键词: 墨旱莲; eclalbasaponin XI; eclalbasaponin XII; 稻瘟霉; 活性测试

中图分类号: R284.1; R284.2 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2001)09-0660-04

中药墨旱莲系菊科 (Compositae) 鳢肠属植物鳢肠 (*Eclipta prostrata* L.) 的干燥地上部分, 主要化学成分为三萜皂苷、噻吩、香豆草醚类化合物。中医用于滋肝补血、凉血止血, 有报道<sup>[1]</sup>其甲醇提取物有显著抗肿瘤活性。为寻找墨旱莲中的生物活性成分, 作者用稻瘟霉生物活性测试模型跟踪分离, 得到 9 个化合物, 现报道其中 5 个三萜皂苷的分离和结构鉴定。其中 1, 2, 3 为已知化合物 eclalbasaponins II, I 和 III<sup>[2]</sup>; 4 和 5 为新化合物, 分别命名为 eclalbasaponins XI 和 XII (图 1)。



- |  |                     |   |
|--|---------------------|---|
| 1: R <sub>1</sub> =H                           | R <sub>2</sub> =H   | R <sub>3</sub> =H                               |
| 2: R <sub>1</sub> =H                           | R <sub>2</sub> =Glc | R <sub>3</sub> =H                               |
| 3: R <sub>1</sub> =Glc                         | R <sub>2</sub> =Glc | R <sub>3</sub> =H                               |
| 4: R <sub>1</sub> =Glc                         | R <sub>2</sub> =Glc | R <sub>3</sub> =CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| 5: R <sub>1</sub> =(2'-O-SO <sub>3</sub> H)Glc | R <sub>2</sub> =Glc | R <sub>3</sub> =H                               |

Figure 1 Structures of saponins 1 - 5

皂苷 4 白色结晶性粉末, Liebermann-Burchard 和 Molish 反应均为阳性。与 3 的 IR, MS, <sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C NMR 比较, 表明 4 亦为齐墩果-12-烯型五环三萜化合物。其 FAB-MS 测定分子量为 986, 结合元素分析确定分子式为 C<sub>50</sub>H<sub>82</sub>O<sub>19</sub>, 比皂苷 3 多了 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>。4 酸水解后与皂苷 3 相同, 也只检出葡萄糖。水解所得苷元 4a 的 EI-MS m/z: 500 (M<sup>+</sup>), 485 [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 455 [M - OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 292 (a 碎片), 246 (a - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), 208 (b 碎片), 207; 其分子量比 3 的苷元 3a 多 28。TLC 检测, 4a 的 R<sub>f</sub> 值也比 3a 略高。4 的 <sup>13</sup>C NMR 谱中可见 3 个葡萄糖的 18 个碳信号, <sup>1</sup>H NMR 中可见 3 个葡萄糖的端基氢信号, 化学位移与 3 基本一致。以上证据表明皂苷 4 中糖的连接顺序和位置与 3 相同, 不同点在于 4 的苷元比 3 多了 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 基团。对照两者的 NMR 图谱数据, 4 在 <sup>1</sup>H NMR 谱中多了 δ 1.25 (3H, t, J = 7.0 Hz) 和 δ 3.81 (2H, q, J = 7.0 Hz) 信号, 在 <sup>13</sup>C NMR 谱中多了 δ 56.1 (CH<sub>2</sub>) 和 δ 17.9 (CH<sub>3</sub>) 信号, 且 C-16 位化学位移 δ 75.8 较 3 同碳信号向低场位移了 2.7, 其余 δ 值基本相符, 据此推测 C-16 位为乙氧基结构。从 <sup>1</sup>H NMR 中 δ 5.07 (1H, br s) 信号可知, 16-H 应处于 e 键; 因若处于 a 键, 与 C-15 位上 2 个质子形成 aa 和 ae 偶合, 则应表现为 dd 峰。所以可推断 16 位乙氧基为 α 构型。结合文献<sup>[2]</sup>, 以 HMQC 谱归属了皂苷 4 的碳信号和主要氢信号, 从 HMBC 谱中可观察到: 乙氧基中亚甲基氢 (δ 3.81) 与甲基碳 (δ 17.9) 以及苷元 C-16 (75.8) 信号有远程相关; 苷元 16-H (5.07) 和乙氧基甲基氢 (1.25) 均与乙

收稿日期: 2001-01-10.

作者简介: 赵越平 (1955 - ), 女, 副主任药师.

\* Tel: (029) 3375475 (O), 13991189668;

Fax: (029) 2540892; E-mail: xjyyjk@fmmu.edu.cn

氧基亚甲基碳(56.1) 远程相关; 苷元 3-H(3.23) 与 Glc C-1(103.7), Glc 1-H(4.86) 与 苷元 C-3(87.8) 均远程相关。以上信号进一步确证了 4 中糖的连接、乙氧基的存在及其位置。因此推定 4 的结构为 3-*O*-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-16 $\alpha$ -ethoxy-olean-12-ene-28-oic acid-28- $\beta$ -D-glucopyranoside。

皂苷 5 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性。HR-FAB-MS 显示  $m/z$  1083.4414 ( $C_{48}H_{77}Na_2O_{22}S$ )。5 经酸水解鉴定苷元为刺囊酸, TLC 只检出 Glc。用二氧六环-吡啶水解, 得次级苷 5b, 其 FAB-MS  $m/z$ : 997[ $M+K$ ] $^+$ , 981[ $M+Na$ ] $^+$ , 819[ $M-Glc+Na$ ] $^+$ , 5b 与皂苷 3 HPTLC Rf 值相同,  $^1H$ NMR 和  $^{13}C$ NMR 一致, 据此证实 5b 即为皂苷 3。由以上信息推测 5 为 3 的磺酸化物。5 的  $^{13}C$ NMR 谱与 3 相似, 苷元部分完全相同, 仅 3 位末端葡萄糖的碳信号有如下磺酸化位移: C-1' (-2.5), C-2' (+5.6), C-3' (-0.7), 表明磺酸基位于末端葡萄糖的 C-2' 位上。HMQC 谱中, 末端葡萄糖 C-2' (81.4) 的相关氢信号在  $\delta$  5.03 (2'-H) 处, 而皂苷 4 的

HMQC 谱中, 末端葡萄糖 C-2' (75.8) 的相关氢信号在约  $\delta$  4.1 (2'-H) 处, 氢信号的这一磺酸化位移效应进一步证明了以上推测<sup>[3]</sup>。综上所述, 5 的结构为 3-*O*-[(2-*O*-sulfuryl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl]echinocystic acid-28-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside。含磺酸基的皂苷在植物界较少见。日本学者<sup>[3]</sup>从产于日本和购于南京的墨旱莲全草分离到皂苷 1 和 2 的磺酸化物, 张梅等<sup>[4,5]</sup>在购于河北安国的药材中则未分到磺酸化物, 这种化合物的分布是否与产地有关, 尚待进一步研究。

以稻瘟霉 (*pyricularia oryzae*) P-2b 的菌丝形态生长异常或生长抑制为指标筛选具有抗有丝分裂、抗真菌活性的化合物, 是近年发展起来的一项方便、快速、灵敏度高的较理想的初筛方法<sup>[6]</sup>。经该模型跟踪筛选表明, 皂苷 1 和 5 具有诱导稻瘟霉菌丝变形活性, 其最小变形浓度 (minimum morphological deformation concentration, MMDC) 分别为 197  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和 30  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。进一步的抗肿瘤药理活性测试正在进行之中。

Table 1  $^{13}C$  NMR spectral data of saponins 1 - 5

C	1	2	3	4	5	C	1	2	3	4	5
1	38.7	38.8	37.8	37.6	37.8	27	27.2	27.2	26.2	26.0	26.2
2	26.5	26.5	25.4	25.3	25.4	28	179.9	175.9	174.9	174.7	174.9
3	88.7	88.8	87.9	87.8	88.4	29	33.2	33.1	32.0	31.9	32.2
4	39.4	39.4	38.3	38.2	38.6	30	24.7	24.6	23.6	23.3	23.5
5	55.8	55.9	54.8	54.7	54.8	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>				56.1	
6	18.4	18.5	17.4	17.3	17.4	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>				17.9	
7	33.4	33.4	32.3	32.2	32.4	3- <i>O</i> -Glc					
8	39.8	40.1	38.8	38.8	39.0	1	106.7	106.8	103.8	103.7	103.9
9	47.1	47.1	46.0	45.9	46.1	2	75.7	75.7	82.0	81.9	82.2
10	36.9	37.0	35.7	35.7	35.9	3	78.6	79.2	77.4	77.3	77.5
11	23.7	23.8	22.6	22.6	22.7	4	71.7	71.8	70.6	70.4	70.7
12	122.3	122.6	121.6	121.4	121.9	5	78.1	78.7	77.0	76.9	77.2
13	145.0	144.4	143.4	143.2	143.5	6	62.9	63.0	61.6	61.4	61.6
14	42.0	42.0	40.9	40.8	41.0	1'			104.8	104.6	102.3
15	36.0	36.1	34.9	34.7	34.9	2'			75.8	75.8	81.4
16	74.6	74.3	73.1	75.8	73.3	3'			77.2	77.1	76.5
17	48.8	49.1	48.2	47.9	48.2	4'			70.6	70.4	70.7
18	41.3	41.3	40.1	40.1	40.2	5'			76.8	76.6	76.8
19	47.2	47.1	46.0	45.9	46.1	6'			61.6	61.4	61.6
20	30.9	30.8	29.6	29.6	29.8	28- <i>O</i> -Glc					
21	36.0	35.9	34.9	34.9	35.0	1		95.8	94.8	94.6	94.7
22	32.7	32.1	31.0	31.0	31.2	2		74.1	73.0	72.9	73.0
23	28.2	28.2	27.0	26.9	27.2	3		78.8	78.3	78.1	78.3
24	17.0	17.0	15.8	15.6	16.0	4		71.1	70.1	69.8	70.0
25	15.5	15.6	14.5	14.4	14.5	5		78.2	77.7	77.5	77.7
26	17.4	17.5	16.3	16.3	16.5	6		62.2	61.2	60.9	61.2

Spectra of 1 and 2 were recorded in  $C_5D_5N$ , while 3, 4 and 5 recorded in  $C_5D_5N_2D_2O$

## 实 验 部 分

熔点用天津分析仪器厂 RY-2 型熔点测定仪测定, 温度未校正。IR 用岛津 275-50 红外光谱仪测定, KBr 压片。NMR 用 Bruker spectrosin AC-300P 和 Varian Inova-400 型核磁共振仪测定, TMS 为内标。元素分析仪为 MOD-1106 型。HPLC 在 Shimadzu LC-10AT 型仪上进行, Zorbax C<sub>18</sub> 反相柱(9.4 mm × 250 mm), SPD M10Avp 二极管阵列检测器检测。色谱用青岛海洋化工厂和烟台芝罘黄务硅胶开发试验厂的 100 - 200 目硅胶和 HSGF<sub>254</sub> 薄层板, 20% 硫酸乙醇液为显色剂。药材于 1997 年 6 月购自上海市, 由第二军医大学王忠壮副教授鉴定。

### 1 提取分离

墨旱莲干燥药材 3.6 kg, 70% EtOH 回流提取 3 次, 合并提取液, 回收溶剂后, 再以 MeOH 回流提取 5 次, 回收溶剂后的浸膏 480 g 悬浮于水中, 依次用苯、EtOAc 和水饱和的 *n*-BuOH 萃取, EtOAc 萃取液减压回收溶剂得提取物 30 g, 取 20 g 以 CHCl<sub>3</sub>-MeOH (15:1 → 8:1 → 3:1) 进行柱色谱得 Fr 1 - Fr 13 共 13 个流份, 各流份经稻瘟霉模型筛选, 生物活性较强的流份 Fr 6, Fr 9 和 Fr 11 分别进行反复快速硅胶柱色谱分离和 HPLC (MeOH-H<sub>2</sub>O = 3:2 - 4:1) 纯化, 得皂苷 1 (2260 mg), 2 (620 mg), 3 (135 mg), 4 (25 mg) 和 5 (48 mg)。

### 2 鉴定

**皂苷 1** 白色结晶性粉末, mp 233 - 234 °C。IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3425 (OH), 1695 (COOH), 1625 (C=C)。FAB MS m/z: 673 [M + K]<sup>+</sup>, 657 [M + Na]<sup>+</sup>, 455 [M - Glc - OH]<sup>+</sup>。元素分析: 各元素的质量分数为实验值 %: C 68.10, H 9.26; 理论值 %: C 68.13, H 9.14。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, δ): 0.83, 0.96, 0.99, 1.03, 1.15, 1.25, 1.83 (各 3H, s, 7 × CH<sub>3</sub>), 3.38 (1H, m, 18-H), 3.58 (1H, brd, J = 10.2 Hz, 3-H), 4.91 (1H, d, J = 7.6 Hz, Glc 1-H), 5.22 (1H, br s, 16-H), 5.61 (1H, br s, 12-H)。<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) 数据见表 1。

**皂苷 2** 白色结晶性粉末, mp 250 - 252 °C。IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3430 (OH), 1735 (COOR), 1625 (C=C), 1080, 1025 (C-O)。FAB MS: m/z 835 [M + K]<sup>+</sup>, 819 [M + Na]<sup>+</sup>, 455 [M - 2Glc - OH]<sup>+</sup>, 437 [M - 2Glc - OH - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>。元素分析: 各元素的质量分数为实验值 %: C 63.48, H 8.62; 理论值 %: C 63.31, H 8.54。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, δ): 0.85, 0.97, 0.97, 1.01,

1.10, 1.25, 1.81 (各 3H, s, 7 × CH<sub>3</sub>), 3.37 (1H, m, 18-H), 3.48 (1H, brd, J = 9.9 Hz, 3-H), 4.90 (1H, d, J = 7.7 Hz, Glc 1-H), 5.27 (1H, br s, 16-H), 5.58 (1H, br s, 12-H), 6.28 (1H, d, J = 8.0 Hz, 28-O-Glc 1-H)。<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) 数据见表 1。

**皂苷 3** 白色结晶性粉末, mp 235 °C (dec.)。IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3450 (OH), 1740 (COOR), 1630 (C=C), 1080, 1035 (C-O)。FAB MS m/z: 997 [M + K]<sup>+</sup>, 981 [M + Na]<sup>+</sup>, 819 [M - Glc + Na]<sup>+</sup>。元素分析: 各元素的质量分数为实验值 %: C 60.59, H 8.17; 理论值 %: C 60.12, H 8.14。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N-D<sub>2</sub>O, δ): 0.83, 0.97, 1.00, 1.06, 1.09, 1.22, 1.79 (各 3H, s, 7 × CH<sub>3</sub>), 3.25 (1H, m, 18-H), 3.42 (1H, brd, J = 11.0 Hz, 3-H), 4.87 (1H, d, J = 7.5 Hz, Glc 1-H), 5.30 (1H, br s, 16-H), 5.33 (1H, d, J = 7.5 Hz, Glc 1'-H), 5.58 (1H, br s, 12-H), 6.30 (1H, d, J = 8.0 Hz, 28-O-Glc 1-H)。<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) 数据见表 1。

**皂苷 4** 白色结晶性粉末, mp 231 - 233 °C (dec.)。IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3420 (OH), 1735 (COOR), 1630 (C=C), 1080, 1030 (C-O)。FAB MS m/z: 1025 [M + K]<sup>+</sup>, 1009 [M + Na]<sup>+</sup>, 847 [M - Glc + Na]<sup>+</sup>。元素分析: 各元素的质量分数为实验值 %: C 61.08, H 8.36; 理论值 %: C 60.85, H 8.32。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N-D<sub>2</sub>O, δ): 0.82, 0.95, 0.99, 1.04, 1.08, 1.20, 1.78 (各 3H, s, 7 × CH<sub>3</sub>), 1.25 (3H, t, J = 7.0 Hz, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.23 (1H, m, 18-H), 3.45 (1H, brd, J = 10.8 Hz, 3-H), 3.81 (2H, q, J = 7.0 Hz, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.86 (1H, d, J = 7.5 Hz, Glc 1-H), 5.07 (1H, br s, 16-H), 5.33 (1H, d, J = 7.6 Hz, Glc 1'-H), 5.56 (1H, br s, 12-H), 6.28 (1H, d, J = 8.1 Hz, 28-O-Glc 1-H)。<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) 数据见表 1。

**皂苷 5** 白色无定形粉末, mp 235 - 237 °C (dec.)。IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3430 (OH), 1740 (COOR), 1630 (C=C), 1080, 1030 (C-O)。HR-FAB MS m/z: 1083.4414 ([M - H + 2Na]<sup>+</sup>, C<sub>48</sub>H<sub>77</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>22</sub>S, 理论值 1083.4423)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N-D<sub>2</sub>O, δ): 0.82, 0.98, 1.03, 1.10, 1.13, 1.36, 1.81 (各 3H, s, 7 × CH<sub>3</sub>), 3.24 (1H, m, 18-H), 3.39 (1H, brd, J = 10.9 Hz, 3-H), 4.92 (1H, d, J = 7.6 Hz, Glc 1-H), 5.31 (1H, br s, 16-H), 5.38 (1H, d, J = 7.5 Hz, Glc 1'-H), 5.57 (1H, br s, 12-H), 6.30 (1H, d, J = 8.0 Hz, 28-O-Glc 1-H)。<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) 数据见表 1。

**酸水解** 取 3 30 mg, 4 5 mg, 1, 2 和 5 各 1 - 2

mg, 分别溶于  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl-50% MeOH 中,  $80^\circ\text{C}$  加热回流 4 h, 加水稀释,  $\text{CHCl}_3$  萃取, 水层经 TLC 检查均只检出 Glc。  $\text{CHCl}_3$  萃取物经硅胶柱色谱(正己烷-丙酮 = 4:1) 分离, 分别得到苷元 **3a** 6 mg, **4a** 约 1 mg, **1a**, **2a**, **5a** 微量。 **3a** 的 EI-MS  $m/z$ : 472 ( $\text{M}^+$ ), 454 [ $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ ] $^+$ , 439, 264, 246, 208。  $^1\text{HNMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ,  $\delta$ ): 0.91, 1.01, 1.04, 1.06, 1.15, 1.25, 1.83 (各 3H, s,  $7 \times \text{CH}_3$ ), 3.37 (1H, m, 18-H), 3.60 (1H, brd,  $J = 10.8 \text{ Hz}$ , 3-H), 5.22 (1H, br s, 16-H), 5.63 (1H, br s, 12-H)。 结构确定为刺囊酸。 **4a** 的 EI-MS  $m/z$ : 500, 485, 455, 292, 246, 208, 207。 **1a**, **2a**, **5a** 与 **3a** 进行 HPTLC 比较,  $R_f$  值相同。

**3** 的碱水解 取皂苷 **3** 50 mg, 置于  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液 1.5 mL,  $60^\circ\text{C}$  加热 2 h, 以  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 中和至中性, 反应产物经硅胶柱色谱( $\text{CHCl}_3$ -MeOH- $\text{H}_2\text{O} = 14:6:1$ ) 分离得次级苷 **3b** 18 mg, FAB-MS  $m/z$ : 819 [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$ , 455 [ $\text{M} - 2\text{Glc} - \text{OH}$ ] $^+$ 。  $^1\text{HNMR}$  和  $^{13}\text{CNMR}$  数据与已知皂苷 eclalbasaponin IV 一致<sup>[2]</sup>。

**5** 的二氧六环-吡啶水解<sup>[2]</sup> 皂苷 **5** 20 mg 溶于二氧六环-吡啶 10 mL, 封管,  $140^\circ\text{C}$  加热 3 h,  $\text{N}_2$  吹干, 反应产物经硅胶柱色谱( $\text{CHCl}_3$ -MeOH- $\text{H}_2\text{O} = 13:7:2$  下层) 分离得次级苷 **5b** 7 mg, FAB-MS  $m/z$ : 997, 981,

819。  $^1\text{HNMR}$  和  $^{13}\text{CNMR}$  数据与皂苷 **3** 一致。

致谢: 稻瘟霉活性测试中所用稻瘟霉 P-2b 菌株由沈阳药科大学姚新生院士赠送。

## REFERENCES:

- [1] Tang HF, Zhao YP, Jiang YP. Survey on *Eclipta prostrata* [J]. *Xibe Pharm J* (in Chinese), 1999, 14(1): 32-34.
- [2] Yahara S, Ding N, Nohara T. Oleanane glycosides from *Eclipta alba* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(6): 1336-1338.
- [3] Yahara S, Ding N, Nohara T, et al. Taraxastane glycosides from *Eclipta alba* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(1): 131-135.
- [4] Zhang M, Chen YY. Isolation and identification of ecliptasaponin A and ecliptasaponin B from *Eclipta alba* (L.) Hassk [J]. *Acta Pharm Sin* (in Chinese), 1996, 31(3): 196-199.
- [5] Zhang M, Chen YY, Di XH, et al. Isolation and identification of ecliptasaponin D from *Eclipta alba* (L.) Hassk [J]. *Acta Pharm Sin* (in Chinese), 1997, 32(8): 633-634.
- [6] Kobayashi H, Namikoshi M, Yoshimoto T, et al. A screening method for antimetabolic and antifungal substances using conidia of *Pyricularia oryzae*, modification and application to tropical marine fungi [J]. *J Antibiot*, 1996, 49(9): 873-879.

## TRITERPENOID SAPONINS FROM *ECLIPTA PROSTRATA* L.

ZHAO Yue-ping<sup>1</sup>, TANG Hai-feng<sup>1</sup>, JIANG Yong-pei<sup>1</sup>, WANG Zhong-zhuang<sup>2</sup>, YI Yang-hua<sup>2</sup>, LEI Qi-yun<sup>1</sup>

(1. Department of Pharmacy, Xijing Hospital, Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China;  
2. School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

**ABSTRACT:** **AIM** To study the triterpenoid saponins in the Chinese traditional medicine *Eclipta prostrata* L. **METHODS** Column chromatography with silica gel and HPLC were employed for the isolation and purification. The molecular structures were determined on the basis of spectral analysis (IR, MS,  $^1\text{HNMR}$ ,  $^{13}\text{CNMR}$ , HMQC and HMBC). **RESULTS** Two new triterpenoid saponins, named eclalbasaponins XI (**4**) and XII (**5**), were obtained and their structures were elucidated as 3-O[ $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-16 $\alpha$ -ethoxy-dear-12-ene-28-oic acid-28-O- $\beta$ -D-glucopyranoside and 3-O[(2-O-sulfuryl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-echinocystic acid-28-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, respectively, along with three known saponins, eclalbasaponins II (**1**), I (**2**) and III (**3**). **CONCLUSION** Compounds **4** and **5** are new compounds, **1** and **5** induced morphological deformation of *Pyricularia oryzae* mycelia.

**KEY WORDS:** *Eclipta prostrata*; eclalbasaponin XI; eclalbasaponin XII; *Pyricularia oryzae*; bioassay