

空心莲子草中三萜皂苷类化学成分的研究

郭庆兰¹, 李彬¹, 李建², 李晶晶¹, 夏丽颖¹, 董俊兴^{1*}

(1. 军事医学科学院放射与辐射医学研究所, 北京 100850; 2. 防化指挥工程学院, 北京 102205)

摘要: 为了研究苋科植物空心莲子草 [*Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb] 抗病毒活性的物质基础, 对其化学成分进行了研究。本文主要报道从空心莲子草正丁醇部位分离得到的 5 个三萜皂苷类化合物, 经图谱分析, 结构分别鉴定为: 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖 (1 \rightarrow 3)-*O*-[β -D-吡喃葡萄糖]-齐墩果酸-28-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷 (**1**)、齐墩果酸-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷 (**2**)、齐墩果酸-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (竹节参苷 IVa, **3**)、3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸丁酯-齐墩果酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (**4**) 和 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸-常春藤皂苷 K (尼泊尔常春藤皂苷 K, **5**), 其中化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **4** 和 **5** 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 空心莲子草; 三萜皂苷类; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870 (2011) 04-0428-04

Triterpenoid saponins of *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb

GUO Qing-lan¹, LI Bin¹, LI Jian², LI Jing-jing¹, XIA Li-ying¹, DONG Jun-xing^{1*}

(1. Beijing Institute of Radiation Medicine, Beijing 100850, China; 2. Institute of Chemical Defence, Beijing 102205, China)

Abstract: In order to find the anti-virus constituents of *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb, the investigation was carried out. The paper reported the five triterpenoid saponins isolated from *n*-BuOH fraction: 3-*O*- β -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 3)-*O*-[β -D-glucopyranosyl-oleanolic acid]-28-*O*- β -D-glucuronopyranoside (**1**), oleanolic acid-3-*O*- β -D-glucuronopyranoside (calenduloside E, **2**), oleanolic acid-3-*O*- β -D-glucopyranosyl-28-*O*- β -D-glucopyranosyl ester (chikusetsusaponin-IVa, **3**), 3-*O*-(6'-*O*-butyl- β -D-glucuronopyranosyl)-oleanolic acid-28-*O*- β -D-glucopyranosyl ester (**4**) and hederagenin-3-*O*- β -D-glucuronopyranoside (HN-sapoin K, **5**). Saponin **1** is a new compound, saponins **4** and **5** were isolated from the plant for the first time.

Key words: *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb; triterpenoid saponin; chemical constituent

空心莲子草 [*Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb.] 又名水花生、螃蜞菊、空心苋、喜旱莲子草, 为苋科莲子草属多年生草本植物, 在我国的华东、华中、华南和西南等地区均有分布。现代药理实验证明, 空心莲子草提取物具有抗流行性出血热病毒、流感病毒、乙肝病毒、狂犬病毒、疱疹病毒等多种病毒的作用^[1]。另外, 1985 年以来, 空心莲子草已经成为我国杂草防治中的重点目标之一, 名列 2003 年国家环境保护总局公布的“中国第一批外来入侵物种名

单”。因此, 为了研究其抗病毒的有效成分, 将“杂草”药用, 作者从空心莲子草的正丁醇部位提取分离并鉴定了 5 个三萜皂苷类化合物, 其中化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **4** 和 **5** 为首次从该植物中分离得到。

化合物 **1** 灰白色粉末, 熔点 249~251 °C, Liebermann-Burchard, Salkowski 以及 Molish 反应均为阳性, 因此推测该化合物可能为三萜皂苷类化合物。HR-ESI-MS (-) *m/z*: 955.491 62 [*M*-H]⁻ (计算值为 955.490 80), 确定该化合物的分子式为 C₄₈H₇₆O₁₉。

¹H NMR (C₅D₅N, 600 MHz) 在 δ 0.80 (3H, s)、0.85 (3H, s)、0.89 (3H, s)、1.01 (3H, s)、1.08 (3H, s)、1.22

收稿日期: 2010-11-08.

*通讯作者 Tel: 86-10-66931314, Fax: 86-10-68164257,

E-mail: Dongjx@vip.sina.com

(3H, s) 和 1.26 (3H, s) 处为三萜类化合物的 7 个特征角甲基信号, δ 5.47 (1H, br s) 提示该化合物为不饱和和三萜类化合物。另外, 在 δ 4.80 (1H, $J = 7.2$ Hz)、 δ 5.32 (1H, $J = 7.2$ Hz) 和 δ 6.28 (1H, $J = 7.8$ Hz) 为 3 个糖的端基氢信号, 根据其耦合常数推断 3 个糖均为 β 构型。

^{13}C NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 600 MHz) 上显示 48 个碳信号, 与 ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 600 MHz) 对应, δ 15.8、17.0、17.7、23.9、26.4、28.5、33.4 分别为 7 个角甲基, δ 123.1 和 144.4 为一组双键的碳信号, δ 176.9 和 177.4 为两个羧基的碳信号。 δ 96.0、105.1、105.6 为 3 个糖的端基碳。经酸水解, 将水解产物与标准品 TLC 对照, 确定该化合物连接的糖的类型为 β -葡萄糖和 β -葡萄糖醛酸。

结合 HMBC 谱, 碳信号 δ 123.1 与 δ 3.18 (1H, dd, $J = 12.8, 4.0$ Hz) 具有远程相关, δ 144.4 同时与 δ 3.18 (1H, dd, $J = 12.8, 4.0$ Hz) 和 1.08 (1H, s) 具有远程相关, 推出该化合物为 Δ^{12} -不饱和三萜类化合物。羧基碳信号 δ 176.9 与 δ 3.18 (1H, dd, $J = 12.8, 4.0$ Hz) 具有远程相关, 提示该化合物的母核为齐墩果酸类。参考文献^[2]数据, 推断出该化合物的母核为 Δ^{12} -齐墩果酸。

另外, 碳信号 δ 89.8 (C-3) 与 δ 4.80 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1') 远程相关, 因此推断齐墩果酸母核的 3 位与该糖 1 位以苷键相连接。结合 ^1H - ^1H COSY, 从该糖的 1 位出发, 顺次归属了该糖的其他氢信号: δ 4.80 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1') \rightarrow 4.29 (1H, m, H-2') \rightarrow 4.27 (1H, m, H-3') \rightarrow 4.23 (1H, m, H-4') \rightarrow 3.90 (1H, m, H-5') \rightarrow 4.50 (1H, d, $J = 11.4, 4.4$ Hz, H-6'a) \rightarrow 4.37 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-6'b)。进一步, 通过 HSQC, 对该糖的碳信号进行了归属。结合酸水解, 确定该糖为 β -葡萄糖, 即推出齐墩果酸母核的 3 位与一个葡萄糖的 1 位以苷键相连接。同样的方法, 碳信号 δ 82.2 (3'-C) 与 δ 5.32 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'') 相关; δ 176.9 (C-28) 与 δ 6.28 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''') 相关, 结合 ^1H - ^1H COSY 和 HSQC, 推出两个葡萄糖以 1 \rightarrow 3 相连, 齐墩果酸的羧基与葡萄糖醛酸的 1 位以酯苷键相连。化合物的波谱数据归属见表 1。

通过以上推断, 鉴定该化合物为 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖 (1 \rightarrow 3)-*O*-[β -D-吡喃葡萄糖]-齐墩果酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷 (3-*O*- β -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 3)-*O*-[β -D-glucopyranosyl]-oleanolic acid-28-*O*- β -D-glucuronopyranoside), 经文献检索未见报道, 为一新化合物 (图 1)。

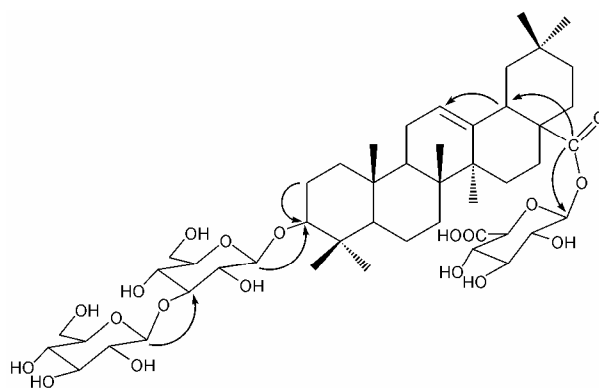


Figure 1 The structure and key HMBC correlations of compound 1

实验部分

1 仪器与材料

X41 型显微熔点测定仪 (温度未校正, 天津市分析仪器厂); JUM-ECA-400 超导核磁共振仪 (TMS 为内标, 日本电子); Advantage Max 型液相色谱-质谱联用仪 (美国 Thermo); Apex-Qe-FTMS (Bruker 公司)。AB-8 大孔树脂 (南开大学化工厂); Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia 公司); 200~300 目和 60~100 目硅胶 (青岛海洋化工厂)。溶剂为分析纯, 北京化学试剂厂生产。

空心莲子草全草购于河北省祁新中药颗粒饮片有限公司, 经李彬副研究员 (军事医学科学院放射与辐射医学研究所, 生药学专业) 鉴定为苋科空心莲子草 [*Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb.], 标本现存放于本室。

2 提取分离

空心莲子草全草 10 kg, 用 90% 乙醇回流提取 2 次, 每次 2 h, 提取液合并浓缩成浸膏, 按照极性由小到大的顺序依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂得到正丁醇部位浸膏 400 g。进一步用 AB-8 型大孔树脂, 乙醇-水梯度洗脱, 得到 95% 乙醇部位 38 g, 50% 乙醇部位 60 g, 然后反复运用硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇系统洗脱)、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (氯仿-甲醇、甲醇-水系统洗脱)、制备型薄层色谱、重结晶等技术对该部位进行了系统分离纯化, 从 50% 乙醇部位得到了化合物 1 (15 mg), 从 95% 乙醇部位得到了化合物 2 (134 mg)、化合物 3 (156 mg)、化合物 4 (16 mg)、化合物 5 (28 mg); 将样品用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三氟醋酸封管, 100°C 加热 5 h, 水液用纤维素薄层色谱展开 (乙酸乙酯-吡啶-乙酸-水 5:5:3:1), 苯胺-邻苯二甲酸溶液显色, 与标准糖对照, 证明该化合物中含有 β -葡萄糖和 β -葡萄糖醛酸。

Table 1 NMR data and major correlations from HMBC of compound **1** in C₅D₅N

Position	δ_{H}	δ_{C}	HMBC	Position	δ_{H}	δ_{C}	HMBC
1	1.34 (m), 0.84 (m)	38.9		Glucose-1			
2	2.32 (m), 1.77 (m)	26.6	H-3	1'	4.80 (1H, d, $J = 7.2$ Hz)	105.1	H-3
3	3.20 (1H, dd, $J = 4.0, 14.0$ Hz)	89.8	H-1'	2'	4.29 (1H, m)	73.6	
4		39.8		3'	4.27 (1H, m)	82.2	
5	0.67 (m)	56.1		4'	4.23 (1H, m)	78.0	
6		18.7		5'	3.90 (1H, m)	78.5	
7	0.93 (m)	34.2		6'	4.50 (1H, dd, $J = 11.4, 4.4$ Hz)	62.9	
8		40.1			4.37 (1H, d, $J = 4.4$ Hz)		
9	1.43 (m), 1.44 (m)	48.2		Glucose-2			
10	1.84 (m), 1.78 (m)	32.8		1''	5.32 (1H, $J = 7.2$ Hz)	105.6	H-3'
11	1.84 (m), 0.87 (m)	23.9		2''	4.05 (1H, m)	79.4	
12	5.47 (1H, br s)	123.1		3''	4.33 (1H, m)	76.4	
13		144.4		4''	4.21 (1H, m)	74.1	
14		42.3	H-16	5''	4.08 (1H, m)	76.9	
15	2.30 (m), 1.28 (m)	28.4		6''	4.45 (1H, dd, $J = 10.8, 4.4$ Hz)	62.3	
16	2.10 (m), 1.99 (m)	23.6			4.36 (1H, d, $J = 4.4$ Hz)		
17	1.56 (m)	47.2	H-18	Glucuronic acid			
18	3.18 (1H, dd, $J = 12.8, 4.0$ Hz)	42.0	H-12	1'''	6.28 (1H, $J = 7.8$ Hz)	96.0	H-2'''
19	1.77 (m), 1.22 (m)	46.5		2'''	4.18 (1H, m)	71.8	
20		31.0		3'''	4.321 (1H, m)	78.8	
21	1.34 (m), 0.97 (m)	34.2		4'''	4.326 (1H, m)	71.2	
22	1.43 (m), 1.32 (m)	33.4		5'''	4.323 (1H, m)	78.0	
23	1.22 (s)	28.5		6'''		177.4	
24	0.85 (s)	17.0	H-3				
25	0.80 (s)	15.8					
26	0.89 (s)	17.7					
27	1.08 (s)	26.4					
28		176.9	H-1'''				
29	1.26 (s)	33.4					
30	1.01 (s)	23.9					

3 结构鉴定

化合物 **1** 灰白色粉末, 熔点 249~251 °C; HR-ESI-MS (-) m/z : 955.491 62 [M-H]⁻ (计算值为 955.490 80), 确定该化合物的分子式为 C₄₈H₇₆O₁₉。具体波谱数据归属见表 1。

化合物 **2** 白色粉末, mp: 264~267 °C; ESI-MS (+) m/z : 614 [M-H₂O]⁺; 结合 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱, 推测分子式为 C₃₆H₅₆O₉。 ¹H NMR (C₅D₅N, 400 MHz) δ : 5.45 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-12), 5.04 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, gluA-1), 4.72 (1H, d, gluA-5), 4.62 (1H, t, gluA-4), 4.34 (1H, t, gluA-3), 4.14 (1H, t, gluA-2), 3.40 (1H, dd, $J = 16.0, 4.4$ Hz, H-3), 3.28 (1H, dd, $J = 17.6, 4.0$ Hz, H-18), 0.79, 0.84, 0.94, 0.97, 0.99, 1.17, 1.20 (3H, s, 7×CH₃)。 ¹³C NMR (C₅D₅N, 400 MHz) δ : 38.4 (C-1), 26.5 (C-2), 88.8 (C-3), 39.4 (C-4), 55.5 (C-5), 18.3 (C-6), 33.8 (C-7), 39.5 (C-8), 47.8 (C-9), 36.7 (C-10), 24.2 (C-11), 123.1 (C-12), 144.6 (C-13), 41.7 (C-14),

28.1 (C-15), 23.6 (C-16), 46.5 (C-17), 41.9 (C-18), 46.2 (C-19), 31.6 (C-20), 33.1 (C-21), 33.0 (C-22), 28.0 (C-23), 16.8 (C-24), 15.3 (C-25), 17.2 (C-26), 26.0 (C-27), 180.0 (C-28), 30.8 (C-29), 23.6 (C-30), 107.2 (gluA-1), 75.4 (gluA-2), 78.0 (gluA-3), 73.3 (gluA-4), 77.8 (gluA-5), 172.7 (gluA-6)。以上波谱数据与文献^[3]报道的齐墩果酸-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷数据一致, 因此鉴定该化合物为齐墩果酸-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷 (calenduloside E)。

化合物 **3** 白色粉末, mp 214~216 °C; ESI-MS (+) m/z : 795 [M+H]⁺, 794 [M]⁺; 结合 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱, 推测分子式为 C₄₂H₆₆O₁₄。 ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ : 5.24 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, glc-1), 5.13 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-12), 4.14 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, gluA-1), 3.40 (1H, dd, $J = 6.0, 12.0$ Hz, H-3), 3.24 (1H, dd, $J = 6.0, 12.0$ Hz, H-18), 0.70, 0.85, 0.87, 0.96, 1.08, 1.12, 1.15 (3H, s, 7×CH₃)。 ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ :

38.7 (C-1), 25.4 (C-2), 87.8 (C-3), 38.7 (C-4), 55.0 (C-5), 17.7 (C-6), 32.2 (C-7), 38.9 (C-8), 47.0 (C-9), 36.2 (C-10), 22.9 (C-11), 121.6 (C-12), 143.4 (C-13), 41.2 (C-14), 27.1 (C-15), 22.5 (C-16), 45.9 (C-17), 40.7 (C-18), 45.5 (C-19), 30.2 (C-20), 33.2 (C-21), 31.5 (C-22), 27.6 (C-23), 16.4 (C-24), 15.2 (C-25), 16.6 (C-26), 25.4 (C-27), 175.1 (C-28), 32.7 (C-29), 23.3 (C-30), 105.3 (gluA-1), 73.9 (gluA-2), 74.1 (gluA-3), 72.1 (gluA-4), 76.6 (gluA-5), 173.7 (gluA-6), 94.0 (glc-1), 72.3 (glc-2), 76.7 (glc-3), 69.5 (glc-4), 77.7 (glc-5), 60.6 (glc-6)。以上波谱数据与文献^[4]报道的竹节参苷IVa一致, 因此鉴定该化合物为竹节参苷IVa。

化合物**4** 浅黄色粉末, mp 181~184 °C, ESI-MS (+) m/z : 873 [M+Na]⁺, 868 [M+H₂O]⁺; 结合 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱, 推测分子式为 C₄₆H₇₄O₁₄。¹H NMR (C₅D₅N, 400 MHz) δ : 6.27 (1H, d, J = 8.0 Hz, glc-1), 5.36 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-12), 4.93 (1H, d, J = 7.2 Hz, gluA-1), 4.30 (2H, m, H-1'), 3.30 (1H, dd, J = 4.0, 11.2 Hz, H-3), 3.12 (1H, dd, J = 4.0, 13.6 Hz, H-18), 1.55 (2H, m, H-2'), 1.38 (2H, m, H-3'), 0.70 (3H, m, H-4')。 ¹³C NMR (C₅D₅N, 400 MHz) δ : 39.3 (C-1), 26.5 (C-2), 88.9 (C-3), 39.7 (C-4), 55.6 (C-5), 19.1 (C-6), 32.4 (C-7), 39.8 (C-8), 47.8 (C-9), 36.8 (C-10), 23.2 (C-11), 122.7 (C-12), 144.0 (C-13), 42.0 (C-14), 28.1 (C-15), 23.5 (C-16), 47.0 (C-17), 41.6 (C-18), 46.0 (C-19), 30.6 (C-20), 33.8 (C-21), 33.0 (C-22), 28.0 (C-23), 16.7 (C-24), 15.4 (C-25), 17.3 (C-26), 26.0 (C-27), 176.2 (C-28), 33.1 (C-29), 23.6 (C-30), 107.2 (gluA-1), 75.2 (gluA-2), 77.8 (gluA-3), 72.9 (gluA-4), 77.2 (gluA-5), 170.2 (gluA-6), 64.8 (C-1'), 29.8 (C-2'), 19.1 (C-3'), 13.6 (C-4'), 95.6 (glc-1), 72.9 (glc-2), 79.2 (glc-3), 70.9 (glc-4), 78.8 (glc-5), 62.0 (glc-6)。¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据与文献^[5]报道的太白橐木皂苷IV一致, 故确定该化合物为 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸丁酯-齐墩果酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (太白橐木皂苷IV)。

化合物**5** 白色粉末, mp 224~227 °C; ESI-MS (+) m/z : 648 [M]⁺, 结合 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱, 推测该化合物的分子式为 C₃₆H₅₆O₁₀。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 5.15 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-12), 4.27 (1H, d, J = 8.0 Hz, gluA-1), 3.58 (1H, dd, J = 11.2, 4.0 Hz, H-3), 3.47 (1H, dd, J = 12.8, 4.0 Hz, H-18), 3.12 (2H, s, H-23), 0.55, 0.74, 0.92, 1.05, 1.13, 1.22 (3H, s, 7 \times CH₃)。 ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 38.9 (C-1), 25.6 (C-2), 82.2 (C-3), 43.5 (C-4), 47.1 (C-5), 18.2 (C-6), 33.4 (C-7), 39.7 (C-8), 47.1 (C-9), 36.0 (C-10), 23.4 (C-11), 121.5 (C-12), 143.9 (C-13), 42.3 (C-14), 27.2 (C-15), 23.4 (C-16), 46.1 (C-17), 41.4 (C-18), 45.8 (C-19), 30.4 (C-20), 33.4 (C-21), 33.4 (C-22), 62.6

(C-23), 13.0 (C-24), 16.9 (C-25), 17.3 (C-26), 25.6 (C-27), 178.8 (C-28), 33.4 (C-29), 23.4 (C-30), 102.3 (gluA-1), 73.7 (gluA-2), 78.0 (gluA-3), 72.7 (gluA-4), 76.5 (gluA-5), 173.3 (gluA-6)。¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据与文献^[6]报道的 HN-saponins K 一致, 故确定该化合物为 HN-saponins K。

4 体外抗 HBV 活性筛选

以 HepG2.2.15 细胞为模型, 对分离得到的单体化合物进行了抗 HBV 活性筛选。选取生长良好的细胞, 按照 6.0 \times 10⁵ 个/mL 将细胞悬浮液接种于 96 孔板中, 培养 1 天, 待细胞完全贴壁后, 加入不同浓度药物的培养液, 以不加药物的孔为空白对照组。培养 3 天后, 更换含相同浓度药物的培养液, 继续培养 3 天。收集第 7 天细胞上清液, 用试剂盒检测 HBsAg、HBeAg 和细胞存活率, 通过 Oringin 软件对数据进行统计处理。

结果, 通过对分离得到的 5 个三萜皂苷类化合物进行抗 HBV 的筛选, 发现化合物**2** 的 CC₅₀ >> 500 μ g·mL⁻¹, 化合物**4** 的 CC₅₀ 为 6.21 μ g·mL⁻¹, 化合物**5** 的 CC₅₀ 为 85.43 μ g·mL⁻¹, 它们均表现出非常大的细胞毒性, 并且在无毒浓度下未见有对 HBV 的抑制作用。化合物**1** 和**3** 无细胞毒性, 但也未表现出对 HBV 的抑制作用。

因此, 还需继续对空心莲子草的化学成分进行进一步的研究, 以求能够找到其发挥抗病毒作用的有效单体化合物。

References

- [1] Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine. Dictionary of Chinese Materia Medica (中药大辞典.上册) [M]. Shanghai: Shanghai People Publisher, 1977: 1470.
- [2] Toshio M, Akira U. Aralia saponins I-XI, triterpenoid saponins from the roots of *Aralia Dealsneana* [J]. Phytochemistry, 1996, 41: 1411-1418.
- [3] Lavaud C, Voutquenne L, Bal P, et al. Saponins from *Chenopodium album* [J]. Fitoterapia, 2000, 71: 338-340.
- [4] Yang PQ, Si YQ, Pang Q, et al. Studies on the chemical constituents of *Hem-sleya pengxianensis* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 1995, 20: 551-553.
- [5] Tang HF, Wang ZZ, Fan YX, et al. Two new oleanolic acid saponins from the root bark of *Aralia taibaiensis* [J]. J Chin Pharm Sci, 1997, 32: 78-80.
- [6] Kizu H, Kitayama S, Nakatani F, et al. Studies on nepalese crude drugs. III. On the saponins of *Hedera nepalensis* K. Koch [J]. Chem Pharm Bull, 1985, 33: 3324-3329.