从黄花败酱中分离得到的一个新的3,8-环氧型环烯醚萜

张世娴[1], 马 聪[2], 赵春燕[1], 卢 叶[1], 李洪梅[1*]

(1. 昆明理工大学生命科学与技术学院, 云南 昆明 650500; 2. 中检西南计量有限公司工程测量与力学计量检测所, 云南 昆明 650034)

摘要: 采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱 (Sephadex LH-20)、中压液相色谱 (MPLC) 等分离技术, 并结合一维、二维核磁共振以及高分辨质谱 (HRMS) 等现代波谱学方法, 从黄花败酱 (*Patrinia scabiosaefolia*) 干燥根和根茎95%乙醇提取物的乙酸乙酯萃取相中分离得到了2个环烯醚萜和6个齐墩果烷型三萜。其中, 化合物**1**为1个新的3,8-环氧型环烯醚萜, 命名为patrinin C (**1**)。化合物**2**～**8**均为首次从黄花败酱中分离得到, 其结构分别被鉴定为alboside II (**2**)、11*α*,12*α*-环氧-3*β*,23-二羟基齐墩果-28,13*β*-内酯 (**3**), 23-羟基-3-氧代-28-降-12,16-二烯齐墩果烷 (**4**), 3′-*O*-乙酰基-3-*O*-*α*-*L*-阿拉伯糖基-23-羟基齐墩果-12-烯-28-酸 (**5**), 2′,3′-*O*-二乙酰基-3-*O*-*α*-*L*-吡喃阿拉伯糖基-23-羟基齐墩果-12-烯-28-酸 (**6**)、常春藤皂苷元3-*O*-(2-*O*-乙酰基-*β*-*D*-吡喃木糖基)-(1→3)-*α*-*L*-吡喃鼠李糖基-(1→2)-*α*-*L*-吡喃阿拉伯糖基 (**7**) 和pictoside A (**8**)。

关键词: 黄花败酱; 忍冬科; 根和根茎; 环烯醚萜; 三萜

中图分类号: R284 **文献标识码**: A **文章编号**: 0513-4870(2026)04-1306-05

A new 3,8-epoxy iridoid isolated from the roots and rhizomes of *Patrinia scabiosaefolia*

ZHANG Shi-xian[1], MA Cong[2], ZHAO Chun-yan[1], LU Ye[1], LI Hong-mei[1*]

(*1. Faculty of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Testing Institute of Engineering Surveying and Mechanical Metrology, CCIC Southwest Metrology Co., Ltd., Kunming 650034, China*)

Abstract: Through several chromatographic methods, such as silica gel, Sephadex LH-20, medium-pressure liquid chromatography (MPLC), combined with modern spectroscopic techniques including nuclear magnetic resonance (1D and 2D NMR) and high resolution mass spectrometry (HRMS), two iridoids and six oleanane-type triterpenoids were isolated and identified from the roots and rhizomes of *Patrinia scabiosaefolia*. Among them, compound **1** was a new 3,8-epoxy iridoid and named as patrinin C (**1**). Compounds **2**−**8** were isolated from this plant for the first time, and their structures were identified as alboside II (**2**), 11*α*,12*α*-epoxy-3*β*,23-dihydroxyolean-28,13*β*-olide (**3**), 23-hydroxy-3-oxo-28-nor-12,16-dien oleanane (**4**), 3′-*O*-acetyl-3-*O*-*α*-*L*-arabinosyl-23-hydroxyolean-12-en-28-oic acid (**5**), 2′,3′-*O*-diacetyl-3-*O*-*α*-*L*-arabinopyranosyl-23-hydroxyolea-12-en-28-oic acid (**6**), hederagenin 3-*O*-(2-*O*-acetyl-*β*-*D*-xylopyranosyl)-(1→3)-*α*-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-*α*-*L*-arabinopyranoside (**7**) and pictoside A (**8**), respectively.

Key words: *Patrinia scabiosaefolia*; Caprifoliaceae; root and rhizome; iridoid; triterpenoid

收稿日期: 2025-10-17; 修回日期: 2025-12-08.

基金项目: 云南省“兴滇英才支持计划”青年人才专项 (XDYC-QNRC-2022-0184).

*通讯作者 Tel: 86-871-65920569, E-mail: lihongmei0823@163.com

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2025-1235

败酱始载于《神农本草经》, 列为中品[1], 其入药的原植物主要为忍冬科 (Caprifoliaceae) 败酱属 (*Patrinia*) 植物黄花败酱 (*Patrinia scabiosaefolia* Fisch.)和白花败酱 (*Patrinia villosa* Juss.) 的全草。其中, 黄花败酱又

名龙芽败酱和黄花龙牙。因其地下根茎有强烈的陈腐味, 故称为“败酱”, 其性微寒, 味苦、辛, 归肺、大肠、肝经, 具有清热解毒、破瘀排脓的作用[2]。临床上经常与红藤、薏苡仁、桃仁、丹皮、大黄等配伍, 治疗急性阑尾炎; 与鱼腥草、桔梗、薏苡仁、冬瓜子、芦根等配伍, 治疗肺痈[3]。

黄花败酱中主要含有萜类、黄酮、木脂素、挥发油和皂苷等成分[4], 其中, 环烯醚萜类化合物是一类具有丰富药用价值和广泛生物活性的化学成分。近年来, 环烯醚萜类化合物因其显著的生物活性, 如抗菌、抗炎、抗病毒、抗癌、抗氧化和神经保护等, 受到越来越多的关注[5,6]。课题组前期从黄花败酱及其近缘植物岩败酱 (*Patrinia rupestris*)、蜘蛛香 (*Valeriana jatamansi*)、欧缬草 (*Valeriana officinalis*) 和宽叶缬草 (*Valeriana officinalis* var. *latifolia*) 中得到了一系列结构新颖的环烯醚萜及其二聚体[7-17]。为了进一步寻找黄花败酱中结构新颖的环烯醚萜, 丰富该类型化合物的结构多样性, 本文从黄花败酱根和根茎的乙酸乙酯相中分离得到了2个环烯醚萜及其苷 (化合物**1**和**2**), 同时得到了6个齐墩果烷型三萜及其皂苷 (化合物**3**～**8**), 见图1。其中, 化合物**1**是1个新的3,8-环氧型环烯醚萜, 化合物**2**～**8**均为首次从黄花败酱中分离得到。

结果与讨论

1 结构鉴定

化合物**1**为无色油状物, 通过HR-ESI-MS的准分子离子峰 *m*/*z* 223.095 0 $[M+Na]^+$ (计算值223.094 1, $C_{10}H_{16}O_4Na$) 确定其分子式为$C_{10}H_{16}O_4$, 不饱和度为3。化合物**1**的^{1}H NMR谱 (表1) 显示了2个甲基信号 [δ_H 1.28 (3H, s, Me-10) 和1.13 (3H, d, J = 7.2 Hz, Me-11)], 以及3个含氧次甲基信号 [δ_H 5.37 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-1), 4.65 (1H, d, J = 2.9 Hz, H-3), 3.82 (1H, dd, J = 7.6, 4.5 Hz, H-7)]。^{13}C NMR谱 (表1) 显示了10个碳信号, 包括2个甲基 [δ_C 17.7 (q, C-10) 和16.2 (q, C-11)], 1个亚甲基 [δ_C 41.9 (t, C-6)], 6个次甲基 [δ_C 89.3 (d, C-1), 95.0 (d, C-3), 43.1 (d, C-4), 34.7 (d, C-5), 79.2 (d, C-7) 和43.0 (d, C-9)], 以及1个含氧的叔碳 [δ_C 81.4 (s, C-8)]。将化合物**1**的上述数据与蜘蛛香中得到的环烯醚萜 (3*S*, 4*S*, 5*S*, 7*S*, 8*S*, 9*S*) -3, 8-ethoxy-7-dihydroxy-4, 8-dimethylperhydrocyclopenta[*c*]pyran的数据[18]进行比较, 发现二者结构相似, 区别在于化合物**1**的C-1位多了一个羟基取代, 这导致化合物**1**的C-1位低场位移 (δ_C 59.6→89.3)。HMBC谱 (图2) 中H-1与C-3和C-9的HMBC相关也充分证实了以上结论。^{1}H-^{1}H COSY谱 (图2) 中, H-3/H-4/H-5/H_2-6/H-7, H/5/H-9/H-1以及H-4/Me-11的质子自旋系统进一步证实了化合物**1**平面结构的正确性。在天然存在的3,8-环氧环烯醚萜中, 3,8-氧桥通常为α构型, H-5和H-9通常为β构型[8,17-20]。ROESY谱 (图3) 中, H-1/Me-10, H-9/Me-10, 以及H-1和H-9之间的偶合常数 ($J_{1,9}$ = 2.5 Hz) 说明H-1为α构型[8,19]。根据H-3与H-4的偶合裂分 ($J_{3,4}$ = 2.9 Hz), 可以确定Me-11为α构型[17,18]。另外, 根据化合物**1** [δ_{H-7}

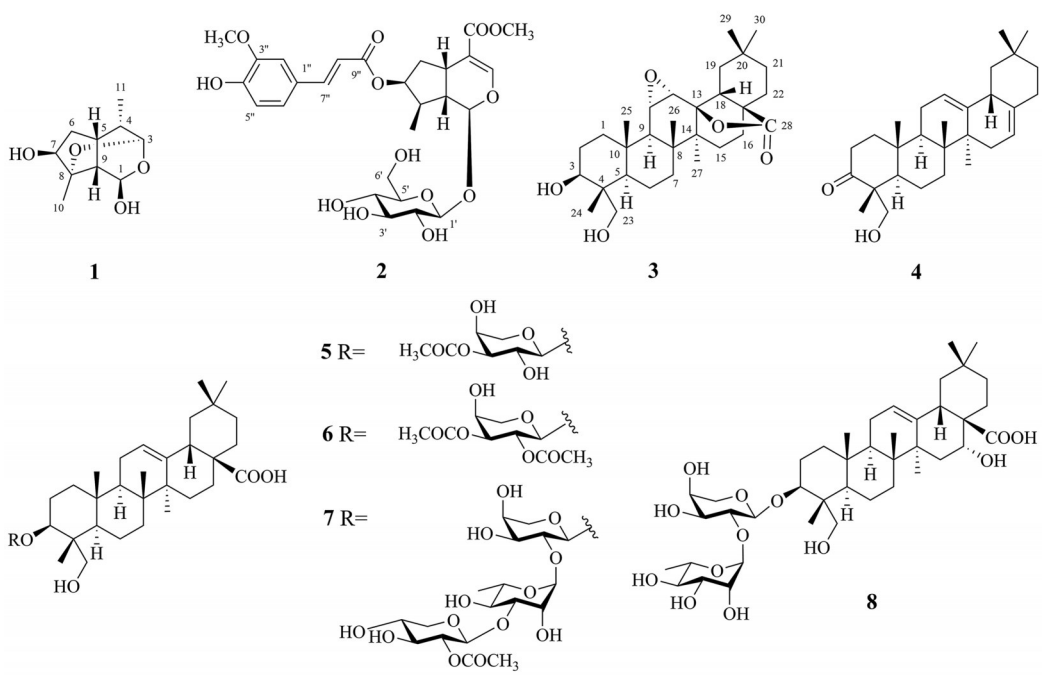
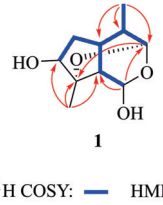


Figure 1 Chemical structures of compounds **1**–**8**

3.82 dd (7.6, 4.5); $\delta_{C\text{-}7}$ 79.2] 和 (3*S*,4*S*,5*S*,7*S*,8*S*,9*S*)-3,8-ethoxy-7-dihydroxy-4,8-dimethylperhydrocyclopenta [*c*] pyran [$\delta_{H\text{-}7}$ 3.88 dd (7.8, 3.6); $\delta_{C\text{-}7}$ 79.5] 在7位相似的化学位移和偶合裂分, 可以确定化合物**1**的7-OH为β构型。所以, 化合物**1**的结构得以确定, 并命名为patrinin C。

Table 1 ^{1}H (600 MHz) and ^{13}C NMR (150 MHz) data of compound **1** (CD_3OD). [a]Assignments may be interchanged

No.	δ_H (*J* in Hz)	δ_C, mult.	No.	δ_H (*J* in Hz)	δ_C, mult.
1	5.37, d (2.5)	89.3, d	7	3.82, dd (7.6, 4.5)	79.2, d
3	4.65, d (2.9)	95.0, d	8		81.4, s
4	1.52, overlap	43.1[a], d	9	1.94, m	43.0[a], d
5	2.14, m	34.7, d	10	1.28, s	17.7, q
6	2.08, dd (13.7, 7.6) 1.53, overlap	41.9, t	11	1.13, d (7.2)	16.2, q



1

^{1}H-^{1}H COSY: HMBC:

Figure 2 ^{1}H-^{1}H COSY and key HMBC correlations of compound **1**

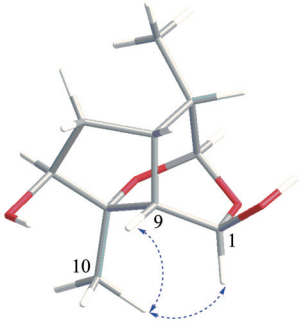


Figure 3 Key ROESY correlations of compound **1**

化合物**2**～**8**的结构是通过与文献报道的光谱数据进行比较来确定的, 它们的结构分别被确定为alboside II (**2**)[21], 11α,12α-环氧-3β,23-二羟基齐墩果-28,13β-内酯 (**3**)[22], 23-羟基-3-氧代-28-降-12,16-二烯齐墩果烷 (**4**)[23], 3′-*O*-乙酰基-3-*O*-α-*L*-阿拉伯糖基-23-羟基齐墩果-12-烯-28-酸 (**5**)[24], 2′,3′-*O*-二乙酰基-3-*O*-α-*L*-吡喃阿拉伯糖基-23-羟基齐墩果-12-烯-28-酸 (**6**)[25], 常春藤皂苷元3-*O*-(2-*O*-乙酰基-β-*D*-吡喃木糖基)-(1→3)-α-*L*-吡喃鼠李糖基-(1→2)-α-*L*-吡喃阿拉伯糖基 (**7**)[26]和pictoside A (**8**)[27]。

2 讨论

据文献[3]报道, 五环三萜是黄花败酱中的主要成分, 原料中三萜及其皂苷含量达到7.02%, 以根和根茎中最多, 叶次之, 茎中最少, 并且以齐墩果烷型三萜及其皂苷为主, 而环烯醚萜含量较少。本实验从黄花败酱根和根茎的乙酸乙酯相中分离得到了2个环烯醚萜及其苷 (化合物**1**和**2**), 以及6个齐墩果烷型三萜及其皂苷 (化合物**3**～**8**)。该研究结果与文献报道一致, 并进一步丰富了黄花败酱中齐墩果烷型五环三萜和环烯醚萜的结构多样性。

材料与方法

高精度旋光仪 (Autopo VI全自动控温型, Rudolph Research Analytical公司, 美国); 核磁共振波谱仪 (Bruker Avance III HD, 600 MHz, Bruker BioSpin, 瑞士);旋转蒸发仪 (EYELA N-1200A型) 和ODS-C18反相填充材料 (75 μm) (东京理化器械株式会社, 日本); 薄层层析硅胶板 (GF_{254}) 和硅胶柱色谱填料 (80～100目, 200～300目) (青岛海洋化工有限公司, 中国);凝胶柱色谱填料 (Sephadex LH-20, GE Healthcare Bioscience公司, 瑞典); C-615泵中压液相色谱系统 (MPLC, BUCHI公司, 瑞士); 聚酰胺 (80～100目, 上海麦克林生化科技有限公司, 中国)。

黄花败酱的根和根茎于2022年7月采自吉林省磐石市烟筒山镇高丽炕山, 并由吉林省磐石市烟筒山镇海成药材花卉苗木专业合作社安海成老师鉴定, 凭证标本 (KUST20220704) 存放于昆明理工大学生命科学与技术学院资源药物化学实验室。

1 提取分离

黄花败酱干燥的根和根茎 (13 kg) 经适当粉碎后, 在室温下用95%乙醇浸渍提取3次, 合并提取液, 减压浓缩除去乙醇后得到浸膏。将浸膏与适量水均匀混悬后, 依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇进行萃取, 得到石油醚相、乙酸乙酯相和正丁醇相。乙酸乙酯相 (670 g) 利用聚酰胺拌样, 通过MPLC (ODS-C18, 10%→100% MeOH−H_2O) 进行梯度洗脱, 薄层色谱 (TLC) 检识后, 合并相同馏分后得到8个组分 (A～H)。其中, E段 (56.91 g) 利用聚酰胺拌样, 进一步使用MPLC (ODS-C18, 20%、50%、80%和100%甲醇−水) 进行梯度洗脱, 得到9个组分, 即E_1～E_9。E_2 (4.77 g) 段经硅胶柱层析 (二氯甲烷−甲醇 100∶1～1∶1) 洗脱后得到5个组分, 即$E_{2\text{-}1}$～$E_{2\text{-}5}$。$E_{2\text{-}3}$ (905.6 mg) 用Sephadex LH-20柱 (甲醇) 洗脱后得到4个组分 ($E_{2\text{-}3\text{-}1}$～$E_{2\text{-}3\text{-}4}$)。$E_{2\text{-}3\text{-}3}$ (119.1 mg) 经硅胶柱洗脱 (二氯甲烷−甲醇 40∶1) 得到5个组分, $E_{2\text{-}3\text{-}3\text{-}1}$～$E_{2\text{-}3\text{-}3\text{-}5}$。其中, $E_{2\text{-}3\text{-}3\text{-}5}$ (35.6 mg) 经硅胶柱 (石油醚−乙酸乙酯 2∶1) 进一步纯化后得到化合物**1** (1.9 mg)。E_5 (12.49 g) 经硅胶柱 (二氯甲烷−甲醇 60∶1) 洗脱后得到5个组分, 即$E_{5\text{-}1}$～$E_{5\text{-}5}$。$E_{5\text{-}2}$ (232.2 mg) 经硅

胶柱 (二氯甲烷–乙酸乙酯3∶1) 进一步纯化后得到化合物**3** (30 mg)。$E_{5\text{-}3}$ (6.8 g) 先用 Sephadex LH-20 柱 (甲醇) 洗脱后, 再经硅胶柱纯化 (石油醚–乙酸乙酯5∶1) 得到化合物**4** (10.4 mg)。G段 (58.1 g) 经硅胶柱 (二氯甲烷–甲醇60∶1) 洗脱后得到4个组分, 即G_1～G_4。G_4 (12.49 g) 利用聚酰胺拌样, 进一步使用MPLC (ODS-C18, 20%、50%、80%和100% MeOH-H_2O) 进行梯度洗脱, 得到5个组分, 即$G_{4\text{-}1}$～$G_{4\text{-}5}$。$G_{4\text{-}3}$ (2.1 g) 利用硅胶柱洗脱 (二氯甲烷–甲醇40∶1) 得到5个组分$G_{4\text{-}3\text{-}1}$～$G_{4\text{-}3\text{-}5}$。其中, $G_{4\text{-}3\text{-}4}$ (589.2 mg) 通过硅胶柱层析 (二氯甲烷–异丙醇10∶1) 后得到化合物**2** (63.7 mg), $G_{4\text{-}3\text{-}5}$ (327.4 mg) 通过硅胶柱纯化 (二氯甲烷–异丙醇10∶1) 得到化合物**8** (41.6 mg)。$G_{4\text{-}5}$ (3.4 g) 利用硅胶柱洗脱 (二氯甲烷–甲醇20∶1) 得到6个组分$G_{4\text{-}5\text{-}1}$～$G_{4\text{-}5\text{-}6}$。$G_{4\text{-}5\text{-}2}$ (344.7 mg) 通过HPLC (90%甲醇水) 制备得到化合物**6** (12.9 mg, t_R = 8.4 min)。$G_{4\text{-}5\text{-}5}$ (1.12 g) 利用硅胶柱洗脱 (二氯甲烷–甲醇30∶1) 得到4个组分$G_{4\text{-}5\text{-}5\text{-}1}$～$G_{4\text{-}5\text{-}5\text{-}4}$。$G_{4\text{-}5\text{-}5\text{-}1}$ (232.6 mg) 通过硅胶柱 (三氯甲烷–甲醇20∶1) 纯化后得到化合物**5** (27 mg)。$G_{4\text{-}5\text{-}5\text{-}3}$ (331.4 mg) 通过硅胶柱层析 (二氯甲烷–异丙醇10∶1) 后得到化合物**7** (12.4 mg)。

2 波谱数据

化合物**1** 无色油状物, $[\alpha]_D^{20.0}$ –13.00 (*c* 0.15, MeOH); HR-ESI-MS (pos.): *m/z* 223.095 0 $[M+Na]^+$ (计算值223.094 1, $C_{10}H_{16}O_4Na$); ^1H NMR (CD_3OD, 600 MHz)和^{13}C NMR (CD_3OD, 150 MHz) 见表1。

作者贡献: 张世娴、赵春燕和卢叶负责化学成分的提取和分离纯化; 张世娴负责化合物的结构鉴定和文章的撰写; 马聪负责仪器设备的校准; 李洪梅负责实验的设计、论文框架的构建、数据的校对和稿件的修改。

利益冲突: 本研究不存在研究者、伦理委员会成员、受试者监护人以及公开研究成果有关的利益冲突。

References

[1] Chen DX. Shennong Bencao Jing (神农本草经) [M]. Fuzhou: Fujian Science and Technology Press, 2012: 164.

[2] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiae Sinicae Edita. Flora Reipublicae Popularis Sinicae (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1986: 7-8.

[3] Cui WY, Liu SX, Song XK, et al. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of *Patrinia scabiosaefolia* and *Patrinia villosa* [J]. Drug Eval Res (药物评价研究), 2016, 39: 482-488.

[4] Yang L, Jiang H, Wang XY, et al. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of *Patrinia scabiosaefolia* [J]. Inf Tradit Chin Med (中医药信息), 2012, 29: 169-172.

[5] Seo SW, Park CS, Hong SH, et al. Inhibitory effect of *Patrinia scabiosaeolia* on acute pancreatitis [J]. World J Gastroenterol, 2006, 12: 1110-1114.

[6] Liu ZH, Hou B, Yang L, et al. Iridoids and bis-iridoids from *Patrinia scabiosaefolia* [J]. RSC Adv, 2017, 7: 24940-24949.

[7] Shi DQ, Liu JJ, Feng YM, et al. Iridoids and sesquiterpenoids from *Valeriana officinalis* and their bioactivities [J]. Phytochemistry, 2023, 205: 113478.

[8] Liu H, Liu D, Jiang MY, et al. Iridoids from *Valeriana jatamansi* with antiinflammatory and antiproliferative properties [J]. Phytochemistry, 2021, 184: 112681.

[9] Liu JJ, Hao JJ, Tan M, et al. Iridoids and other constituents from the leaves and stems of *Valeriana officinalis* var. *latifolia* [J]. Phytochemistry, 2024, 218: 113934.

[10] Quan LQ, Zhou Y, Liu D, et al. Iridoids and sesquiterpenoids from *Valeriana jatamansi* and their anti-influenza virus activities [J]. Bioorg Chem, 2022, 121: 105692.

[11] Liu H, Wu JH, Liu D, et al. Iridoids from *Valeriana jatamansi* and their related anti-influenza virus activities [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2020, 51: 2886-2894.

[12] Quan LQ, Su LH, Qi SG, et al. Bioactive 3, 8-epoxy iridoids from *Valeriana jatamansi* [J]. Chem Biodivers, 2019, 16: e1800474.

[13] Wang Y, Liu ZY, Zhou Y, et al. The chemical constituents from *Valeriana jatamansi* and their anti-influenza virus and anti-inflammatory effects [J]. Phytochem Lett, 2022, 52: 20-26.

[14] Quan LQ, Wang Y, Tang JX, et al. Valeridoids G-Q, eleven seco-iridoids from *Valeriana jatamansi* and their bioactivites [J]. Chem Biodivers, 2022, 19: e202200609.

[15] Zhao CY, Ma C, Pu L, et al. Iridoids from the roots and rhizomes of *Patrinia scabiosaefolia* [J]. Acta Pharm Sin (药学学报), 2025, 60: 1064-1068.

[16] Liu ZY, Guo SR, Tang JX, et al. Iridoids and other constituents from the aerial parts of *Patrinia rupestris* and their inhibitory effects on nitric oxide production [J]. Phytochemistry, 2025, 239: 114609.

[17] Quan LQ, Liu H, Li RT, et al. Three new 3,8-epoxy iridoids from the roots and rhizomes of *Valeriana jatamansi* [J]. Phytochem Lett, 2019, 34: 35-38.

[18] Lin S, Chen T, Liu XH, et al. Iridoids and lignans from *Valeriana jatamansi* [J]. J Nat Prod, 2010, 73: 632-638.

[19] Lin S, Shen YH, Zhang ZX, et al. Revision of the structures of 1,5-dihydroxy-3,8-epoxyvalechlorine, volvaltrate B, and valeriotetrate C from *Valeriana jatamansi* and *V. officinalis* [J]. J Nat Prod, 2010, 73: 1723-1726.

[20] Wang RJ, Chen HM, Yang F, et al. Iridoids from the roots of *Valeriana jatamansi* Jones [J]. Phytochemistry, 2017, 141: 156-161.

[21] Cheng GG, Zhao HY, Liu L, et al. Non-alkaloid constituents of *Vinca major* [J]. Chin J Nat Med, 2016, 14: 56-60.

[22] Kohei K, Kazuko Y, Yasuhisa S, et al. Triterpenoids and flavonoids from *Paeonia lactiflora* [J]. Phytochemistry, 1997, 44: 141-144.

[23] Xu MM, Duan YH, Dai Y, et al. A new nortriterpenoid from *Sambucus williamsii* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2013, 44: 2639-2641.

[24] Juthamanee Y, Panida S, Somyote S. Bioactive constituents of the leaves of *Phyllanthus polyphyllus* var. *siamensis* [J]. J Nat Prod, 2005, 68: 1006-1009.

[25] Jin HY, Zhi PY, Yin YW, et al. Triterpenoids and triterpenoid saponins from *Dipsacus asper* and their cytotoxic and antibacterial activities [J]. Phytochemistry, 2019, 162: 241-249.

[26] Kanchanapoom T, Kasai R, Yamasaki K. Acetylated triterpene saponins from the Thai medicinal plant, *Sapindus emarginatus* [J]. Chem Pharm Bull, 2001, 49: 1195-1197.

[27] Li DW, Lee EB, Kang SS, et al. Activity-guided isolation of saponins from *Kalopanax pictus* with anti-inflammatory activity [J]. Chem Pharm Bull, 2002, 50: 900-903.