

• 化学成分 •

白花败酱中 2 个新的无环单萜类成分

张文玲¹, 吴娟¹, 郁阳^{1,2}, 刘劲松^{1,2}, 王国凯^{1,2*}, 孙云鹏^{1,2*}

1. 安徽中医药大学药学院, 安徽 合肥 230012

2. 安徽省活性天然产物重点实验室, 安徽 合肥 230012

摘要:目的 研究白花败酱 *Patrinia villosa* 正丁醇部位化学成分。方法 采用硅胶、ODS、Sephadex-LH 20 凝胶、半制备高效液相等多种色谱分离技术进行分离纯化, 然后通过波谱数据分析进行结构鉴定。通过检测脂多糖 (lipopolysaccharide, LPS) 诱导小鼠巨噬细胞 RAW264.7 一氧化氮 (nitric oxide, NO) 的释放, 评价化合物的抗炎活性。结果 从白花败酱乙醇提取物的正丁醇萃取部位中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 (2*E*,5*R*,6*R*)-5,8-dihydroxy-2,6-dimethyl-2-octenoic acid (1)、(2*E*,5*R*,6*R*)-8-acetoxy-5-hydroxy-2,6-dimethyl-2-octenoic acid (2)、(2*E*,6*R*)-8-hydroxy-2,6-dimethyl-2-octenoic acid (3)、(6*R*,7*E*,9*R*)-9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (4)、绿原酸乙酯 (5)、咖啡酸乙酯 (6)、dihydrosyringenin (7)、7*S*,8*S*-threo-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-*O*-4'-neolignan (8)、(+)-异落叶松脂素 (9)、(7*S*,8*R*)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol (10)、肥牛木素 (11)、(+)-丁香脂素 (12)、salicifoliol (13)、5-hydroxy-4-(4-hydroxyphenyl)-2(5*H*)-furanone hydroxybutenolide (14)。抗炎活性研究表明, 化合物 1 和 2 在 50 μmol/L 浓度下的 NO 抑制率分别为 (6.16±1.41)% 和 (11.11±2.10)%。结论 化合物 1 和 2 为新的无环单萜类化合物, 命名为白花败酱酸 B (1) 和 8-乙酰基白花败酱酸 B (2)。化合物 3、4、10、11、14 为首次从白花败酱中分离得到。化合物 1 和 2 无明显抗炎活性。

关键词: 白花败酱; 无环单萜; 木脂素; 抗炎活性; 白花败酱酸 B; 8-乙酰基白花败酱酸 B; 肥牛木素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2026)16-6226-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.16.002

Two novel acyclic monoterpenoids isolated from *Patrinia villosa*

ZHANG Wenling¹, WU Juan¹, YU Yang^{1,2}, LIU Jinsong^{1,2}, WANG Guokai^{1,2}, SUN Yunpeng^{1,2}

1. School of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230012, China

2. Anhui Province Key Laboratory of Active Natural Product, Hefei 230012, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of the *n*-butanol fraction of *Patrinia villosa*. **Methods** The compounds were isolated and purified by various chromatographic techniques including silica gel, ODS, Sephadex LH-20 gel, and semi-preparative HPLC, and their structures were elucidated by analysis of spectroscopic data. The anti-inflammatory activities were evaluated by against NO production from lipopolysaccharide (LPS)-stimulated RAW264.7 cells. **Results** A total of 14 compounds were isolated from the *n*-butanol fraction of *P. villosa* ethanol extract and identified as (2*E*,5*R*,6*R*)-5,8-dihydroxy-2,6-dimethyl-2-octenoic acid (**1**), (2*E*,5*R*,6*R*)-8-acetoxy-5-hydroxy-2,6-dimethyl-2-octenoic acid (**2**), (2*E*,6*R*)-8-hydroxy-2,6-dimethyl-2-octenoic acid (**3**), (6*R*,7*E*,9*R*)-9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (**4**), ethyl chlorogenate (**5**), ethyl caffeate (**6**), dihydrosyringenin (**7**), 7*S*,8*S*-*threo*-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-*O*-4'-neolignan (**8**), (+)-isolariciresinol (**9**), (7*S*,8*R*)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol (**10**), ceplignan (**11**), (+)-syringaresinol (**12**), salicifoliol (**13**), and 5-hydroxy-4-(4-hydroxyphenyl)-2(5*H*)-furanone hydroxy-butenolide (**14**). Compounds **1** and **2** are new compounds, and their NO inhibition rates at a concentration of 50 μmol/L were (6.16 ± 1.41)% and (11.11 ± 2.10)%, respectively. **Conclusion** Compounds **1** and **2** are new acyclic monoterpenoids, and namely patrivic acid B and 8-acetylpatrivic acid B. Compounds **3**, **4**, **10**, **11** and **14** were isolated from *P. villosa* for the first time. Compounds **1** and **2** showed no significant anti-inflammatory activity.

收稿日期: 2026-06-08

基金项目：国家自然科学基金项目（32400324）；安徽省高校学科（专业）带头人培育项目（DTR2023026）；安徽中医药大学国家中医药管理局高水平中医药重点学科中药化学学科开放课题（HKDCCM2024013）

作者简介: 张文玲, 女, 硕士研究生, 研究方向为中药化学成分研究。E-mail: 1783122626@qq.com

*通信作者: 王国凯, 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为天然药物活性成分研究。E-mail: wanggk@ahtcm.edu.cn

孙云鹏, 男, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为中药化学成分研究。E-mail: sunyp@ahtcm.edu.cn

Key words: *Patrinia villosa* (Thunb.) Juss.; acyclic monoterpene; lignin; anti-inflammatory activity; patrivic acid B; 8-acetylpativic acid B; ceplignan

白花败酱 *Patrinia villosa* (Thunb.) Juss. 隶属于败酱科 (Valerianaceae), 是 1 种多年生草本植物, 广泛分布于中国贵州、湖南、湖北及河南等地^[1]。作为传统中药败酱的来源之一, 白花败酱常用于治疗肠痈、肺痈、痢疾、阑尾炎、肝炎及热毒痈肿等多种疾病^[2]。除药用价值外, 白花败酱还富含维生素、氨基酸和矿物质等营养成分, 在中国许多地区常被作为野菜食用^[3-4]。研究表明, 白花败酱中含有多种类型的次生代谢产物, 主要包括环烯醚萜类、木脂素类、三萜类、黄酮类、甾醇类及挥发油类等成分^[5]。

课题组前期从白花败酱的石油醚和醋酸乙酯萃取部位分离得到三萜、黄酮、木脂素等类型化合物^[6-7]。为了进一步系统地发掘该药材化学成分, 本研究继续对白花败酱草的正丁醇部位进行化学成分研究, 并从中分离鉴定了 14 个化合物 (图 1), 分别鉴定为 (2*E*,5*R*,6*R*)-5,8-dihydroxy-2,6-dimethyl-2-octenoic acid (**1**)、(2*E*,5*R*,6*R*)-8-acetoxy-5-hydroxy-2,6-dimethyl-2-octenoic acid (**2**)、(2*E*,6*R*)-8-hydroxy-2,6-dimethyl-2-octenoic acid (**3**)、(6*R*,7*E*,9*R*)-9-

hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (**4**)、绿原酸乙酯 (ethyl chlorogenate, **5**)、咖啡酸乙酯 (ethyl caffeate, **6**)、dihydrosyringenin (**7**)、7*S*,8*S*-threo-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-*O*-4'-neolignan (**8**)、(+)-异落叶松脂素 [(+)-isolariciresinol, **9**]、(7*S*,8*R*)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol (**10**)、肥牛木素 (ceplignan, **11**)、(+)-丁香脂素 [(+)-syringaresinol, **12**]、salicifoliol (**13**)、5-hydroxy-4-(4-hydroxyphenyl)-2(5*H*)-furanone hydroxybutenolide (**14**)。化合物 **1** 和 **2** 为新的无环单萜类化合物, 命名为白花败酱酸 B 和 8-乙酰基白花败酱酸 B; 化合物 **3**、**4**、**10**、**11**、**14** 为首次从白花败酱中分离得到。对新化合物 **1** 和 **2** 进行体外抗炎活性筛选, 结果均未表现出显著的抗炎活性。本研究丰富了白花败酱的化学成分类型, 为阐明其药效物质基础与进一步的开发利用提供科学参考。

1 仪器与材料

1.1 仪器与试剂

Bruker AVIII-600 型核磁共振波谱仪 (德国布鲁克公司); Thermo Orbitrap Exploris120 质谱仪 (美

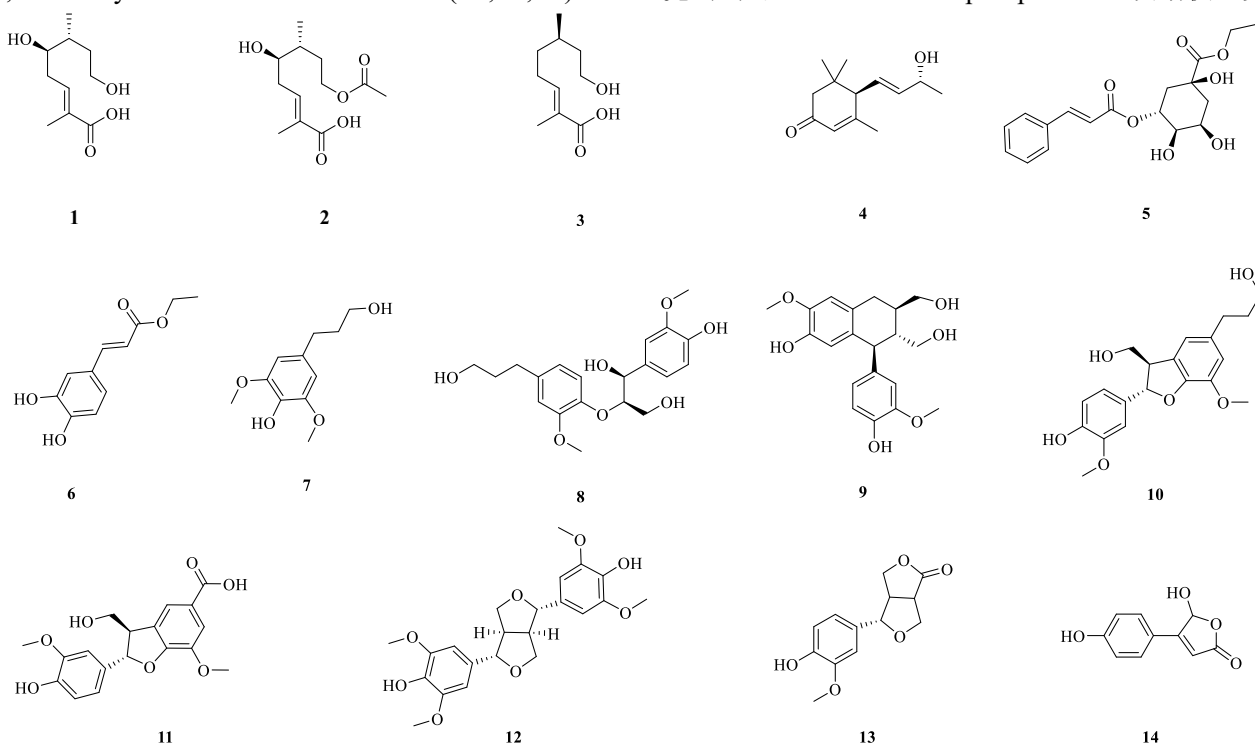


图 1 化合物 1~14 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—14

国赛默飞公司); 半制备型液相色谱仪(睿合科技公司); Waters 1525 分析型高效液相色谱仪(美国沃特世公司); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(美国 GE 公司); ODS、MCI 色谱柱(日本三菱化工公司)。

硅胶(200~300 目), 薄层色谱硅胶板(青岛海洋硅胶试剂厂); 色谱乙腈和色谱甲醇(安徽泽升科技股份有限公司); 乙醇、甲醇、石油醚、正丁醇、二氯甲烷、醋酸乙酯(天津市永大化学试剂有限公司)、DMEM 培养基(美国 GE Healthcare HyClone Life Sciences 公司); 胎牛血清(美国 Gemini Bio 公司); 脂多糖(lipopolysaccharide, LPS, 美国 Sigma 公司); *N*-单甲基-*L*-精氨酸单乙酸酯(*N*_G-monomethyl-*L*-arginine acetate, *L*-NMMA, 美国 Cayman Chemical 公司); NO 检测试剂盒(中国碧云天公司)。RAW264.7 细胞, 购自中国科学院典型培养物保藏委员会细胞库

1.2 药材来源

白花败酱药材于 2018 年 10 月采于安徽省六安市金寨县, 经安徽中医药大学杨青山副教授鉴定为败酱科败酱属植物白花败酱 *P. villosa* (Thunb.) Juss. 的干燥全草。鉴定标本(Liu20181001)存于安徽中医药大学中药与天然药物化学教研室。

2 提取与分离

取 36 kg 干燥的白花败酱, 粉碎, 95%乙醇反复渗漉提取, 提取液减压浓缩后, 浸膏加水混悬, 石油醚、醋酸乙酯、正丁醇依次萃取, 萃取液减压浓缩后得到不同萃取部位浸膏。正丁醇部位浸膏(333 g)经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-醋酸乙酯(40:10-0:100)和醋酸乙酯-甲醇(50:20→0:100)系统梯度洗脱得到 10 个粗组分 A~J。

组分 D (8.1 g) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水(20:80→100:0)梯度洗脱, 得到 9 个亚组分 D1~D6。组分 D6 经凝胶柱色谱(甲醇)洗脱得到 4 个亚组分 D6-1~D6-4, 组分 D6-1 经 pre-HPLC(乙腈-水 25:75, 8 mL/min)纯化得到化合物 4 (2.0 mg, *t*_R=15 min), 组分 D6-3 经 pre-HPLC(乙腈-水 30:70, 8 mL/min)纯化得到化合物 7 (3.1 mg, *t*_R=30 min)。组分 D7 经 pre-HPLC(乙腈-水 30:70, 8 mL/min)纯化得到化合物 3 (14.8 mg, *t*_R=15 min)、12 (8.8 mg, *t*_R=20 min) 和 6 (4.9 mg, *t*_R=35 min)。组分 D8 经 pre-HPLC(乙腈-水 30:70, 8 mL/min)纯化得到化合物 14 (3.3 mg, *t*_R=20 min) 和 13 (3.5 mg, *t*_R=30 min)。

组分 E (27.1 g) 经 MCI 柱(甲醇-水 20:80→100:0)系统洗脱, 共得到 11 个亚组分, 组分 E4

经凝胶柱(甲醇)得到 5 个亚组分 E4-1~E4-5, 组分 E4-3 经 pre-HPLC(乙腈-水, 27:73, 8 mL/min)纯化得到化合物 1 (7.9 mg, *t*_R=35 min)。组分 E5 经 ODS 柱色谱(甲醇-水 10:90→100:0)系统洗脱, 得到 6 个亚组分 E5-1~E5-6。组分 E5-5 经 pre-HPLC(乙腈-水 22:78, 8 mL/min)纯化得到化合物 2 (6.9 mg, *t*_R=36 min)。组分 E8 经 pre-HPLC(乙腈-水 18:82, 8 mL/min)纯化得到化合物 8 (2.1 mg, *t*_R=45 min)。组分 E10 经凝胶柱色谱(甲醇)洗脱得到 4 个亚组分 E10-1~E10-4, 组分 E10-4 经 pre-HPLC(乙腈-水 45:55, 8 mL/min)纯化得到化合物 10 (2.3 mg, *t*_R=35 min) 和 11 (2.5 mg, *t*_R=50 min)。组分 E11 经 pre-HPLC(乙腈-水 18:82, 8 mL/min)纯化得到化合物 9 (17.4 mg, *t*_R=65 min) 和 5 (15.8 mg, 70 min)。

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 1: 黄色油状物, 易溶于甲醇。[α]_D²⁵-20.0 (*c* 0.14, MeOH); UV (MeOH) λ_{max} (log ε) 215.4 (3.72) nm; ECD (MeOH) λ_{max} (Δε) 211 (+10.1) nm。HR-ESI-MS *m/z*: 203.128 0 [M+H]⁺ (计算值 203.128 3, C₁₀H₁₉O₄), 确定该化合物分子式为 C₁₀H₁₈O₄, 不饱和度为 2。化合物的氢谱(表 1)中可以观察到 1 个

表 1 化合物 1 和 2 的 ¹H-NMR (600 MHz) 和 ¹³C-NMR (150 MHz) 数据

Table 1 ¹H-NMR (600 MHz) and ¹³C-NMR (150 MHz) data of compounds 1 and 2

碳位	1		2	
	δ _H	δ _C	δ _H	δ _C
1		172.6		173.0
2		130.9		131.8
3	6.87 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz)	140.2	6.80 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz)	139.0
4a	2.32 (m)	34.3	2.33 (m)	34.3
4b	2.37 (m)		2.33 (m)	
5	3.53 (m)	76.1	3.53 (m)	75.9
6	1.71 (m)	36.9	1.66 (m)	36.8
7a	1.38 (m)	35.9	1.43 (m)	31.8
7b	1.78 (m)		1.92 (m)	
8a	3.57 (m)	61.1	4.15 (m)	64.2
8b	3.67 (m)		4.15 (m)	
9	1.83 (s)	12.9	1.83 (s)	13.1
10	0.96 (d, <i>J</i> = 6.8 Hz)	16.1	0.97 (d, <i>J</i> = 6.8 Hz)	15.1
1'				173.5
2'			2.02 (s)	20.9

烯氢信号 ($\delta_{\text{H}} 6.87, t, J = 7.4 \text{ Hz}$), 1 个单峰甲基信号 ($\delta_{\text{H}} 1.83$) 和 1 个双峰甲基信号 ($\delta_{\text{H}} 0.96, d, J = 6.8 \text{ Hz}$)。碳谱显示 10 个碳信号, 其中包括 1 个酯羰基或羧酸羰基碳信号 ($\delta_{\text{C}} 172.6$), 1 对双键碳信号 ($\delta_{\text{C}} 140.2, 130.9$) 以及 2 个连氧碳信号 ($\delta_{\text{C}} 76.1, 61.1$)。结合 HSQC 谱, 碳谱高场区剩下的 5 个碳信号分别归属于 1 个次甲基 ($\delta_{\text{C}} 36.9$), 2 个亚甲基 ($\delta_{\text{C}} 35.9, 34.3$) 和 2 个甲基 ($\delta_{\text{C}} 16.1, 12.9$)。以上信号提示化合物 **1** 结构中含有 1 个酯羰基或者羧酸羰基, 1 对三取代双键, 2 个甲基。羰基和双键各占据 1 个不饱和度, 说明化合物结构中没有环的存在, 因此推测化合物 **1** 为无环单萜类化合物。

在化合物 **1** 的 ^1H - ^1H COSY 谱中, 可以观察到 H-8 ($\delta_{\text{H}} 3.66, 3.57$)/H-6 ($\delta_{\text{H}} 1.71$)/H-5 ($\delta_{\text{H}} 3.53$)/H-4 ($\delta_{\text{H}} 2.32, 2.37$)/H-3 ($\delta_{\text{H}} 6.87$) 的 1 组自旋耦合, 以及 Me-10 ($\delta_{\text{H}} 0.96$)/H-6 ($\delta_{\text{H}} 1.71$) 的 1 组自旋耦合 (图 2)。HMBC 谱中, Me-9 ($\delta_{\text{H}} 1.83$) 与 C-3 ($\delta_{\text{C}} 140.2$), C-2 ($\delta_{\text{C}} 130.9$) 以及 C-1 ($\delta_{\text{C}} 172.6$) 的相关信号, 提示 Me-9 连在双键碳上, 同时双键与羰基共轭。根据 HR-ESI-MS 给出的分子式和不饱和度, 确定 C-1、C-5 和 C-8 上连有羟基。此外, 根据 Me-9 的化学位移 ($\delta_{\text{C}} 12.9$), 可以确定 2,3 双键的构型为 *E* 式而不是 *Z* 式 ($\delta_{\text{C}} 22 \sim 25$)^[8]。以上信号确定化合物 **1** 为

(2*E*)-5,8-dihydroxy-2,6-dimethyl-2-octenoic acid, 且与已知化合物 (2*E*,6*R*)-8-hydroxy-2,6-dimethyl-2-octenoic acid 非常相似, 化合物 **1** 仅在 C-5 位多了 1 个羟基取代^[8]。化合物 **1** 的结构中存在 2 个手性中心, 且存在于柔性链上, 无法通过 ROESY 相关信号确定相对构型。因此利用密度泛函理论 (DFT) 对化合物的 2 种构型 (5*R**,6*S** 和 5*R**,6*R**) 进行 NMR 计算。计算结果通过 DP4⁺ 分析表明化合物 **1** 中 C-5 和 C-6 的相对构型为 5*R**,6*R** 的概率为 100%。最后通过实验 ECD 和计算 ECD 曲线高度拟合 (图 3), 确定化合物 **1** 的绝对构型为 5*R*,6*R*。因此, 化合物 **1** 的结构确定为 (2*E*,5*R*,6*R*)-5,8-dihydroxy-2,6-dimethyl-2-octenoic acid, 命名为白花败酱酸 B。

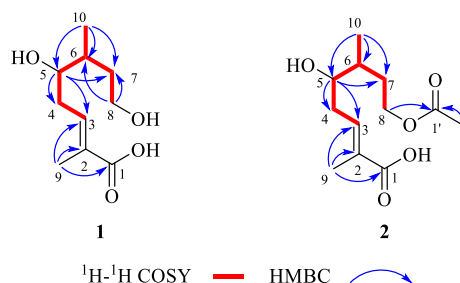


图 2 化合物 **1**、**2** 的关键二维核磁共振相关谱

Fig. 2 Key 2D NMR correlation spectra of compounds **1** and **2**

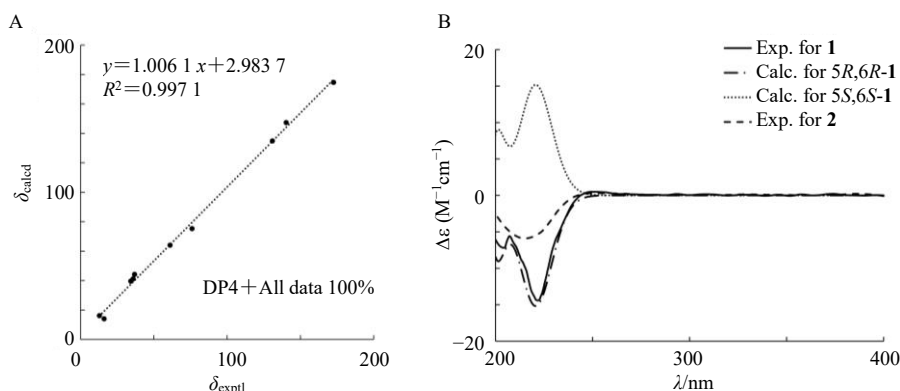


图 3 化合物 **1** (5*R**,6*R**) 碳谱实验值与计算值的线性关系 (A) 及化合物 **1** 和 **2** 的 ECD 曲线 (B)

Fig. 3 Linear relationship between experimental and calculated carbon spectrum values of compound **1** (5*R**,6*R**) (A) and ECD experimental and calculated curves for compounds **1** and **2** (B)

化合物 **2**: 黄色油状物, 易溶于甲醇。[α_{D}^{25}]-41.4 (c 0.14, MeOH); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 214 (3.49); ECD (MeOH) λ_{max} ($\Delta\epsilon$) 214.5 (-5.58) nm; HR-ESI-MS m/z : 267.120 9 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺ (计算值 267.120 8, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Na}$), 确定化合物分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5$, 不饱和度为 3。化合物 **2** 与化合物 **1** 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -

NMR 数据非常相似, 主要不同是化合物 **2** 的核磁谱图中多出 1 组乙酰基信号 ($\delta_{\text{H}} 2.02$; $\delta_{\text{C}} 20.9, 173.5$), 且 C-7 的化学位移 ($\delta_{\text{C}} 31.8$) 明显向高场位移 ($\Delta\delta -4.1$), C-8 化学位移 ($\delta_{\text{C}} 64.2$) 明显向低场位移 ($\Delta\delta +3.1$)。在 HMBC 图谱 (图 3) 中观测到 $\delta_{\text{H}} 2.02$ (3H, s), $\delta_{\text{H}} 4.15$ (2H, m, H-8) 与 $\delta_{\text{C}} 173.5$

的相关信号,推测化合物 **2** 中多出的乙酰基连在 C-8 位。高度相似的核磁数据提示化合物 **2** 与 **1** 具有相同的立体构型。通过化合物 **2** 的实验 ECD 和化合物 **1** 的实验 ECD 比较,确定化合物 **2** 的绝对构型为 *5R,6R*。因此,确定化合物 **2** 的结构为 (*2E,5R,6R*)-8-acetoxy-5-hydroxy-2,6-dimethyl-2-octenoic acid, 命名为 8-乙酰基白花败酱酸 B。

化合物 **3**: 黄色油状物, 易溶于甲醇, ESI-MS m/z : 187.3 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.76 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-3), 3.60 (2H, m, H-8), 2.23 (2H, m, H-4), 1.81 (3H, s, H-9), 1.62 (1H, m, H-7b), 1.48 (1H, m, H-5b), 1.37 (1H, m, H-7a), 1.30 (1H, m, H-5a), 0.94 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-10); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 172.1 (C-1), 143.7 (C-3), 129.1 (C-2), 60.9 (C-8), 40.6 (C-7), 37.0 (C-5), 30.5 (C-6), 27.2 (C-4), 19.8 (C-10), 12.5 (C-9)。该波谱数据与文献报道一致^[8], 确定化合物 **3** 为 (*2E,6R*)-8-hydroxy-2,6-dimethyl-2-octenoic acid。

化合物 **4**: 黄色油状物, 易溶于甲醇、氯仿等, ESI-MS m/z : 209.3 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.88 (1H, s, H-4), 5.70 (1H, dd, $J = 15.3, 5.8$ Hz, H-8), 5.58 (1H, dd, $J = 15.4, 9.0$ Hz, H-7), 4.28 (1H, m, H-9), 2.67 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-2a), 2.40 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2b), 2.04 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2a), 1.94 (3H, s, H-13), 1.24 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.03 (3H, s, H-11), 1.00 (3H, s, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 202.1 (C-3), 166.1 (C-5), 140.2 (C-8), 127.2 (C-7), 126.1 (C-4), 68.8 (C-9), 56.6 (C-6), 48.4 (C-2), 37.1 (C-1), 28.0 (C-12), 27.3 (C-11), 23.8 (C-10), 23.7 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[9], 确定化合物 **4** 为 (*6R,7E,9R*)-9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one。

化合物 **5**: 黄色油状物, 易溶于甲醇, ESI-MS m/z : 351.4 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.53 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.04 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.22 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.29 (1H, td, $J = 7.8, 4.3$ Hz, H-3), 4.17 (1H, m, H-3), 4.11 (1H, m, H-8), 3.74 (1H, dd, $J = 7.7, 3.1$ Hz, H-4), 2.22 (1H, m, H-2b), 2.19 (1H, m, H-6b), 2.13 (1H, dd, $J = 13.5, 8.3$ Hz, H-2a), 2.01 (1H, dd, $J = 13.6, 6.3$ Hz, H-6a), 1.24 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-9); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 175.0 (C-7), 168.4 (C-9), 149.7 (C-3), 147.2 (C-7), 146.8 (C-1), 127.6 (C-1), 123.0 (C-6),

116.5 (C-5), 115.1 (C-8), 115.0 (C-2), 75.8 (C-1), 72.7 (C-4), 72.1 (C-3), 70.5 (C-5), 62.6 (C-8), 38.0 (C-6), 14.3 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为绿原酸乙酯。

化合物 **6**: 褐色油状物, 易溶于甲醇, ESI-MS m/z : 207.1 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.53 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.05 (1H, s, H-2), 6.94 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.25 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 4.22 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-1'), 1.31 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 169.5 (C-9), 149.5 (C-4), 146.8 (C-1,3), 127.7 (C-2), 123.0 (C-5), 116.5 (C-6), 115.2 (C-7), 115.1 (C-8), 61.5 (C-1'), 14.6 (C-2')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为咖啡酸乙酯。

化合物 **7**: 无色油状物, 易溶于甲醇, ESI-MS m/z : 211.2 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.49 (2H, s, H-2, 6), 3.79 (6H, s, OCH_3), 3.54 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-9), 2.60 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-7), 1.81 (2H, m, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 148.5 (C-3, 5), 134.8 (C-1), 133.5 (C-4), 106.5 (d, C-2, 6), 61.7 (C-9), 56.5 (OCH_3), 35.8 (C-8), 32.9 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为 dihydrosyringenin。

化合物 **8**: 无色油状物, 易溶于甲醇, ESI-MS m/z : 379.4 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.02 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.97 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.86 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 6.85 (1H, s, H-2), 6.76 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.71 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6), 4.87 (1H, m, H-7), 4.19 (1H, q, $J = 5.1$ Hz, H-8), 3.86 (3H, s, $3-OCH_3$), 3.82 (3H, s, $3'-OCH_3$), 3.56 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-9'), 2.62 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-7'), 1.80 (2H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 152.5 (C-3'), 149.6 (C-3), 148.0 (C-4'), 147.6 (C-4), 138.1 (C-1'), 134.2 (C-1), 122.5 (C-6'), 121.2 (C-6), 120.0 (C-5'), 116.2 (C-5), 114.3 (C-2'), 112.1 (C-2), 88.1 (C-8), 74.6 (C-7), 62.6 (C-9'), 62.3 (C-9), 57.1 ($3-OCH_3$), 56.9 ($3'-OCH_3$), 36.0 (C-8'), 33.1 (C-7')。上述波谱数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 *7S,8S-threo*-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-*O*-4'-neolignan。

化合物 **9**: 白色无定型粉末, 易溶于甲醇, ESI-MS m/z : 361.4 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.68 (1H, d,

$J = 1.8$ Hz, H-2), 6.65 (1H, s, H-5'), 6.61 (1H, dd, $J = 8.0, 1.9$ Hz, H-6), 6.18 (1H, s, H-2'), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 3.77 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.70~3.66 (2H, m, H-9a), 3.66~3.61 (2H, m, H-9'), 3.40 (1H, dd, $J = 11.3, 4.0$ Hz, H-9b), 2.77 (2H, d, $J = 7.7$ Hz, H-7'), 2.02 (1H, m, H-8'), 1.79~1.73 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 149.0 (C-3'), 147.2 (C-3), 145.9 (C-4'), 145.3 (C-4), 138.7 (C-6'), 134.2 (C-1), 129.0 (C-1'), 123.2 (C-6), 117.4 (C-5'), 116.0 (C-5), 113.8 (C-2), 112.4 (C-2'), 66.0 (C-9'), 62.2 (C-9), 56.3 (3-OCH₃), 56.3 (3'-OCH₃), 48.0 (C-7, 8), 40.0 (C-8'), 33.6 (C-7'). 以上信息与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为 (+)-异落叶松脂素。

化合物 **10**: 白色固体, 易溶于甲醇, ESI-MS m/z : 359.4 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.95 (1H, s, H-2), 6.82 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.73 (2H, s, H-2', 6'), 5.49 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-7), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.85 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-9b), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃), 3.76 (1H, dd, $J = 11.1, 7.3$ Hz, H-9a), 3.57 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-9'), 3.47 (1H, q, $J = 6.3$ Hz, H-8), 2.63 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-7'), 1.82 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 149.1 (C-3), 147.5 (C-4), 145.2 (C-3'), 136.9 (C-1'), 134.8 (C-1), 129.8 (C-5), 119.7 (C-6), 117.9 (C-6'), 116.1 (C-5), 114.1 (C-2'), 110.5 (C-2), 89.0 (C-7), 65.0 (C-9), 62.2 (C-9'), 56.7 (3-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃), 55.5 (C-8), 35.8 (C-8), 32.9 (C-7') 以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为 (7*S*,8*R*)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol。

化合物 **11**: 黄色无定型粉末, 易溶于甲醇, ESI-MS m/z : 345.3 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.61 (1H, brs, H-4), 7.57 (1H, brs, H-6), 6.94 (1H, brs, H-2'), 6.83 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 5.62 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-2), 3.90 (3H, s, 7-OCH₃), 3.84 (2H, m, H-9), 3.82 (3H, s, 3'-OMe), 3.56 (1H, m, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 171.1 (C-8), 153.3 (C-7a), 149.1 (C-3'), 147.8 (C-4'), 145.1 (C-7), 134.1 (C-1'), 120.6 (C-4), 119.8 (C-6'), 116.2 (C-5'), 115.3 (C-6), 110.5 (C-2'), 90.1 (C-2), 64.7 (C-9), 56.7 (7-OCH₃), 56.8 (3-OCH₃), 54.7 (C-3)。上述波谱数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为肥牛木素。

化合物 **12**: 黄色油状物, 易溶于甲醇, ESI-MS

m/z : 419.5 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.66 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.72 (2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7, 7'), 4.26 (2H, m, H-9a', 9a'), 3.88 (2H, m, H-9b, 9b'), 3.15 (2H, m, H-8, 8'), 3.84 (12H, s, 4×OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 149.4 (C-3, 5', 3, 5), 133.1 (C-1', 1), 104.3 (C-2', 6', 2, 6), 86.7 (C-7, 7), 72.3 (C-9, 9'), 56.6 (4×OCH₃), 55.2 (C-8, 8')。以上数据与文献比较基本一致^[17], 故鉴定化合物 **12** 为 (+)-丁香脂素。

化合物 **13**: 褐色油状物, 易溶于甲醇, ESI-MS m/z : 249.2 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.96 (1H, s, H-2), 6.82 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 4.67 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7), 4.54 (1H, dd, $J = 9.5, 6.9$ Hz, H-9b), 4.36 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-9'b), 4.29 (1H, t, $J = 8.7$ Hz, H-9a), 4.08 (1H, dd, $J = 9.1, 3.4$ Hz, H-9'a), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃), 3.56 (1H, td, $J = 8.7, 3.3$ Hz, H-8), 3.21 (1H, dd, $J = 14.8, 7.7$ Hz, H-8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 181.1 (C-7'), 149.2 (C-3), 147.7 (C-4), 132.2 (C-1), 120.2 (C-6), 116.1 (C-5), 110.9 (C-2), 87.8 (C-7), 71.9 (C-9), 70.9 (C-9'), 56.4 (C-8'), 47.6 (C-8)。上述波谱数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **13** 为 salicifoliol。

化合物 **14**: 褐色粉末固体, 易溶于甲醇, ESI-MS m/z : 193.2 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.67 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.87 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.50 (1H, s, H-5), 6.32 (1H, s, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 174.2 (C-2), 165.7 (C-4), 162.1 (C-4'), 131.3 (C-2', 6'), 122.2 (C-1'), 116.8 (C-3', 5'), 111.7 (C-3), 99.9 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **14** 为 5-hydroxy-4-(4-hydroxyphenyl)-2(5*H*)-furanone hydroxy-butenolide。

3.2 抗炎活性测试

采用 LPS 诱导 RAW264.7 细胞炎症模型, 对化合物 **1** 和 **2** 进行体外抗炎活性筛选, 具体实验参考文献中的方法^[20], *L*-NMMA 为阳性药。结果表明, 化合物 **1** 和 **2** 未表现出显著的抗炎活性, 在 50 μ mol/L 浓度下, 化合物 **1** 和 **2** 对炎症模型中 NO 生成的抑制率分别为 (6.16±1.41)% 和 (11.11±2.10)%, 阳性药 *L*-NMMA 的抑制率为 (58.30±1.23)%。

4 讨论

本研究对白花败酱的正丁醇部位进行化学成分研究, 从中分离并鉴定了 14 个化合物, 包括 3 个

无环单萜类化合物, 1个紫罗兰酮类化合物, 3个简单苯丙素类化合物, 7个木脂素类化合物。其中化合物**1**和**2**为新化合物, 化合物**3**、**4**、**10**、**11**、**14**首次从白花败酱中分离得到。体外抗炎活性评价结果显示, 新化合物**1**和**2**在50 $\mu\text{mol/L}$ 浓度下对LPS诱导的RAW264.7细胞NO生成无明显抑制作用。但在已知化合物中, (+)-丁香脂素(**12**)具有广泛的抗炎活性, 包括改善神经炎症、肺炎、结肠炎、心肌炎以及关节炎等^[21]; 咖啡酸乙酯(**6**)通过调控核因子- κB (nuclear factor kappa-B, NF- κB)相关通路表现出显著的抗炎活性^[22-23]。其他化合物同样表现出广泛的生物活性, 如(2*E*,6*R*)-8-hydroxy-2,6-dimethyl-2-octenoic acid(**3**)具有抗骨质疏松活性^[8]; salicifoliol(**13**)具有促进葡萄糖摄取作用^[24]。这些化合物可能构成了白花败酱清热解毒、消肿排脓等传统功效的物质基础。本研究进一步丰富了白花败酱的化学成分类型, 尤其是无环单萜类化合物的发现, 为其后续生物活性筛选及药效物质基础研究提供了重要参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] He X R, Luan F, Zhao Z F, *et al.* The Genus *Patrinia*: A review of traditional uses, phytochemical and pharmacological studies [J]. *Am J Chin Med*, 2017, 45(4): 637-666.
- [2] Qiao L M, Zhang H, Liu W, *et al.* Therapeutic effect and metabolomics mechanism of *Patrinia villosa* (Thunb.) juss on liver injury in rats [J]. *Front Pharmacol*, 2022, 13: 1058587.
- [3] 肖木珠, 朱士农, 张爱惠. 败酱属植物药用和食用研究进展 [J]. 金陵科技学院学报, 2007, 23(3): 83-86.
- [4] Sun-Waterhouse D X, Chen X Y, Liu Z H, *et al.* Transformation from traditional medicine-food homology to modern food-medicine homology [J]. *Food Med Homol*, 2024, 1(1): 9420014.
- [5] Xie Y, Peng J Y, Fan G R, *et al.* Chemical composition and antioxidant activity of volatiles from *Patrinia villosa* Juss obtained by optimized supercritical fluid extraction [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2008, 48(3): 796-801.
- [6] 万颖, 吴娟, 邓子怡, 等. 白花败酱全草的化学成分研究 [J]. 中南药学, 2023, 21(4): 888-893.
- [7] 吴娟, 王国凯, 邬家成, 等. 白花败酱石油醚部位化学成分研究 [J]. 安徽中医药大学学报, 2019, 38(6): 76-78.
- [8] Yamaguchi K, Shinohara C, Kojima S, *et al.* (2*E*,6*R*)-8-hydroxy-2,6-dimethyl-2-octenoic acid, a novel anti-osteoporotic monoterpene, isolated from *Cistanche salsa* [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 1999, 63(4): 731-735.
- [9] Pabst A, Barron D, Sémon E, *et al.* Two diastereomeric 3-oxo- α -ionol β -*D*-glucosides from raspberry fruit [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(5): 1649-1652.
- [10] 相婷, 吴立军, 侯捷, 等. 绿原酸乙酯的 NMR 研究 (英文) [J]. 波谱学杂志, 1997, 14(5): 387-391.
- [11] 邓茂鑫, 张洪川, 马开悦, 等. 双参的化学成分及抗炎活性研究 [J]. 中草药, 2026, 57(8): 2989-2999.
- [12] Rustaiyan A, Saberi M, Habibi Z, *et al.* Melampolides and other constituents from *Furinea leptoloba* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(6): 1929-1932.
- [13] 杨孟妮, 夏厚林, 胡攀, 等. 昆明柏化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(11): 68-71.
- [14] Abe F, Yamauchi T. Lignan glycosides from *Parsonsia laevigata* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(6): 1737-1741.
- [15] Seidel V, Bailleul F, Waterman P G. Novel oligorhamnosides from the stem bark of *Cleistopholis glauca* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(1): 6-11.
- [16] 梅文莉, 戴好富, 吴大刚. 肥牛木中一个新的降新木脂素 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(8): 1480-1481.
- [17] 申晨晓, 邵峰, 张普照, 等. 降香檀叶化学成分研究 [J]. 中药材, 2022, 45(11): 2607-2613.
- [18] González A G, Estévez-Reyes R, Mato C. Salicifoliol, a new furo lactone-type lignan from *Bupleurum salicifolium* [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(5): 1139-1142.
- [19] 黄乐怡, 孙煜铮, 陈倩倩, 等. 白花败酱的化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(23): 7088-7095.
- [20] 孙冉, 黄宇飞, 孙云鹏, 等. 毡毛马兰化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2023, 33(3): 175-180.
- [21] Zhang L, Tian Y Q, Zhang L L, *et al.* A comprehensive review on the plant sources, pharmacological activities and pharmacokinetic characteristics of syringaresinol [J]. *Pharmacol Res*, 2025, 212: 107572.
- [22] Huang Y L, Li G, Li D, *et al.* Ethyl caffeate alleviates inflammatory response and promotes recovery in septic-acute lung injury via the TNF- α /NF- κB /MMP9 axis [J]. *Phytomedicine*, 2025, 141: 156700.
- [23] Chiang Y M, Lo C P, Chen Y P, *et al.* Ethyl caffeate suppresses NF- κB activation and its downstream inflammatory mediators, iNOS, COX-2, and PGE₂ *in vitro* or in mouse skin [J]. *British J Pharmacol*, 2005, 146(3): 352-363.
- [24] Serino E, Rigano D, Bruno M, *et al.* Glucose uptake-stimulating metabolites from aerial parts of *Centaurea sicula* [J]. *J Nat Prod*, 2024, 87(4): 1179-1186.

[责任编辑 王文倩]