滇产元宝草中的元宝草酮及 酮成分

李祖强[1], 罗 蕾[2], 马国义[3], 黄 荣[1], 胡志浩[1*]
(1. 云南大学 实验中心, 云南 昆明 650091; 2. 云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650091;
3. 悉尼大学 药学系, 澳大利亚)

摘 要: 目的 研究金丝桃属植物元宝草 *Hypericum sampsonii* 全株的化学成分, 并通过药理试验寻找活性成分(或组份)。方法 在细胞毒筛选结果指导下, 同步对元宝草活性部位进行化学成分分离纯化。硅胶为吸附剂, 多次柱色谱、重结晶; 并通过理化数据测定及波谱分析, 鉴定化合物结构。结果 分离鉴定出 6 种成分, 分别是: 1-苯甲酰基-3-(3-甲基-2-丁烯基)-6, 6, 13, 13-四甲基-11-香叶基-5-唑四环[7. 3. 1. $0^{3,7}$. $0^{4,11}$]十三烷-2, 12-二酮(元宝草酮 A, Ⅰ); 1-苯甲酰基-5-(1-羟基-异丙基)-6, 6, 13, 13-四甲基-11-香叶基-四环[7. 3. 1. 1. $0^{3,7}$]十四烷-2, 12, 14-三酮(元宝草酮 F, Ⅱ); 3-(1-羟基-5-甲基-4-己烯基)-6, 10-二(3-甲基-2-丁烯基)-8-苯甲酰基-9, 9-二甲基-4-唑三环[6. 3. 1. $0^{1,5}$]-5-十二碳烯-7, 12-二酮(元宝草酮 K, Ⅲ); 1, 2-二氢-3, 6, 8-三羟基-1, 1-双(3-甲基-丁-2-烯基)-2, 9-酮(金丝梅酮, Ⅳ); 1, 7-二羟基-4-甲氧基 酮(Ⅴ)及 1, 3, 6, 7-四羟基-8-(3-甲基-丁-2-烯基) 酮(Ⅵ)。结论 化合物Ⅳ～Ⅵ为首次从该植物中分离得到。另外, 通过细胞毒试验发现, 滇产元宝草的氯仿及醋酸乙酯提取物具有抗癌活性。

关键词: 元宝草; 细胞毒性; 元宝草酮; 酮
中图分类号: R284. 1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2004)02-0131-04

Sampsoniones and xanthones of *Hypericum sampsonii* from Yunnan Province

LI Zu-qiang[1], LUO Lei[2], MA Guo-yi[3], HUANG Rong[1], HU Zhi-hao[1]
(1. Experimental Center of Yunnan University, Kunming 650091, China; 2. Chemical and Engineering College of Yunnan Normal University; 3. Faculty of Pharmacy, the University of Sydney, NSW, Australia)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents of *Hypericum sampsonii* Hance from Yunnan Province. **Methods** Cytotoxicity screening of extracts from wild and cultivated *H. sampsonii* was carried out by L_{1210} cell and KB cell. Chemical constituents for wild *H. sampsonii* were isolated by column chromatography. The chemical structures were identified by physical and chemical properties and spectral data analysis. **Results** Six compounds have been isolated and established as 1-benzoyl-3-(3-methyl-2-butenyl)-6, 6, 13, 13-tetramethyl-11-geranyl-5-oxatetracycol[7. 3. 1. $0^{3,7}$. $0^{4,11}$] tridecane-2, 12-dione (sampsonione A, Ⅰ); 1-benzoyl-5-(1-hydroxy-isopropyl)-6, 6, 13, 13-tetramethyl-11-geranyl-tetracycol [7. 3. 1. 1. $0^{3,7}$] tetradecane-2, 12, 14-trione (sampsonione F, Ⅱ); 3-(1-hydroxy-5-methyl-4-hexenyl)-6, 10-*di* (3-methyl-2-butyryl)-8-benzoyl-9, 9-dimethyl-4-oxatricycol [6. 3. 1. $0^{1,5}$]-5-dodecene-7, 12-dione (sampsonione K, Ⅲ); 1, 2-dihydro-3, 6, 8-trihydroxy-1, 1-bis-(3-methyl-but-2-enyl)-xanthen-2, 9-dione (patulone, Ⅳ); 1, 7-dihydroxy-4-methoxy-xanthone (Ⅴ) and 1, 3, 6, 7-tetrahydroxy-8-(3-methyl-but-2-enyl)-xanthone (Ⅵ). **Conclusion** Compounds Ⅳ-Ⅵ are first obtained from *H. sampsonii*. In addition, the fractions of chloroform extracting and ethyl acetate extracting possess anti-cancer activities by cytotoxicity tests.

Key words: *Hypericum sampsonii* Hance; cytotoxicity; sampsoniones; xanthone

元宝草 *Hypericum sampsonii* Hance[1]为金丝桃科金丝桃属植物, 民间用于治疗炎症、无名肿痛、腹泻及虫蛇咬伤。本项目的化学成分研究是在细胞毒活性筛选指导下, 同步进行的。元宝草全草(枝叶、花果、根)的野生种及栽培种采自滇东北彝良县, 对野生种及栽培种的 95% 乙醇提取物 $S_Ⅰ$ 及 $S_Ⅱ$, 进行了 L_{1210} 和 KB 细胞系细胞毒筛选试验。结果, $S_Ⅰ$、$S_Ⅱ$ 对 L_{1210} 细胞系的 IC_{50} 分别是 8 和 10 μg/mL; $S_Ⅰ$、$S_Ⅱ$ 对

* 收稿日期: 2003-04-03
基金项目: 云南省应用科学基金(1999B004M); 云南省国际合作项目(GH200121)
作者简介: 李祖强(1943-), 男, 教授, 主要从事抗癌活性天然产物研究。 Tel: (0871) 5033216 E-mail: Zuqiang Li@yun. edu. cn

KB 细胞系的 IC_{50} 分别是 10 和 13 μg/mL。野生及栽培种的粗提物都有细胞毒活性。

对 SⅠ和 SⅡ分别用溶剂分割为 6 段: SⅠA～SⅠF 及 SⅡA～SⅡF。并进行了细胞毒试验, 对活性组份作化学成分分离提取, 得 10 个成分, 通过波谱分析, 确定了 6 个化合物(Ⅰ～Ⅵ) 的结构。其中, 化合物Ⅳ～Ⅵ为首次从元宝草中得到。

关于元宝草的化学成分, 新加坡学者对其地上空茎部分已作过研究[2~4]。

1 仪器与材料

熔点用北京产 X-6 型显微熔点测定仪测定, 温度未校正。IR 用美国 BIO-RAD 公司 FTS-40 型测定, KBr 压片。^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 及 DEPT 用 Bruker 公司 Avance DRX-500 型测定, TMS 为内标。MS 用英国 VG 公司 Outspect-3000 型测定。UV 用日本日立 V-3400 型紫外分光光度仪测定。

采自云南省彝良县的野生及栽培种元宝草, 由云南大学植物分类学教授胡志浩鉴定, 拉丁学名为 *H. sampsonii*。该品种为首次在滇东北发现。

2 活性筛选与提取分离

在活性筛选结果指导下, 对有效部位进行化学成分分离纯化。野生元宝草(含花果、枝叶和根) 全草干样 6 kg, 95% 乙醇浸泡 30 d, 提取浸膏(SⅠ)。取浸膏 300 g 与等重硅藻土加 95% 乙醇混合均匀, 于水浴上炒干, 称重 250 g, 用石油醚、氯仿、氯仿-醋酸乙酯(2∶1)、醋酸乙酯、丙酮、甲醇在索氏提取器中分步萃取, 得组份 SⅠA～SⅠF。取人工栽培元宝草干样 1 kg, 用上述方法得浸膏 SⅡ和组份 SⅡA～SⅡF。选择 L_{1210} 和 KB 细胞系, 用染料排斥试验法测定 SⅠ, SⅡ, SⅠA～SⅠF 及 SⅡA～SⅡF 等 14 个组份的细胞毒性。体外试验在悉尼大学癌症医学系药理室实施。部分实验结果列于表 1。合并活性组份 SⅠB～SⅠD (120 g), 用硅胶(青岛海洋化工厂, 200～300 目) 为吸附剂, 进行柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯-甲醇作洗脱剂。后用 60H 硅胶(德国 Merck 公司) 多次抽提, 纯化得 10 个纯单体。以 TLC(Mereck silica gel 60 F254) 检测。

3 结构鉴定

化合物Ⅰ: 无色油状物, 由 HREIMS (m/z): 586.368 8 $[M]^+$, 得分子式 $C_{38}H_{50}O_5$ (计算值: 586.365 8)。EI-MS m/z (%): 586 $[M]^+$, 105 $[C_6H_5CO]^+$ (100), 77 $[C_6H_5]^+$ (18)。碎片 105, 77, 示有苯甲酰基。UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 214(3.82), 240(4.06), 274(3.42), 322(2.90)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3 590 (OH), 1 725 (非共轭 C=O), 1 690 (共轭 C=O)。同时, ^{13}C-NMR, DEPT 及 ^{1}H-NMR 证实有 3 个羰基及羟基存在, 推测化合物Ⅰ可能是二苯甲酮骨架间苯三酚类成分。仔细审核 ^{13}C-NMR、DEPT 及 ^{1}H-NMR 数据(表 2), 化合物Ⅰ有 9 个 CH_3; 6 个 CH_2; 10 个 CH; 13 个季 C(含 3 个 C=O), 既有共轭羰基, 也有非共轭羰基。上述数据与文献[2]中的元宝草酮 A 对照, 基本一致。

表 1 样品对培养的癌细胞系生长抑制率

Table 1 Growth inhibition index of samples in cultured cancer cells

部位	生长抑制率/%						IC_{50}/(μg·mL^{-1})	
	L_{1210}细胞			KB 细胞			L_{1210}细胞	KB 细胞
	1	10	100	1	10	100	IC_{50}	IC_{50}
SⅠ	15	58	8.0	10	50	70	8.0	10.4
SⅠA	1	25	60	2	12	40		
SⅠB	20	70	90	10	60	85	5.5	7.5
SⅠC	25	80	95	16	75	90	4.5	7.0
SⅠD	15	56	70	12	51	70	8.0	8.5
SⅠE	5	20	70	1	15	70		
SⅠF	3	15	45	2	15	40		
SⅡ	13	50	80	10	47	70	10.1	13
SⅡA	1	20	60	2	18	58		
SⅡB	18	68	87	15	66	80	5.8	7.5
SⅡC	15	70	90	14	68	80	5.8	6.6
SⅡD	15	55	68	12	48	66	9.0	10.5
SⅡE	5	18	68	5	15	66		
SⅡF	2	14	44	3	15	40		

化合物Ⅱ: 无色油状物, 由 HREIMS (m/z): 586.362 7 $[M]^+$, 得分子式 $C_{38}H_{50}O_5$ (计算值: 586.365 8)。EIMS m/z (%): 586 $[M]^+$, 105 $[C_6H_5CO]^+$ (100), 77 $[C_6H_5]^+$ (20)。碎片 105, 77, 示有苯甲酰基。UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 216(3.98), 242(4.52), 274(3.63), 324(2.94)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} 中 3 590, 3 410 吸收示有羟基, 而 1 732, 1 695, 1 690, 1 685 的 4 组强吸收示有多个羰基存在。由 ^{13}C-NMR、DEPT 及 ^{1}H-NMR (表 2) 可见, 化合物Ⅱ有 9 个 CH_3, 6 个 CH_2, 10 个 CH, 13 个季 C(含有 C=O)。由此推测化合物Ⅱ为二苯甲酮骨架间苯三酚类衍生物。上述数据与文献[3]中的元宝草酮 F 对照一致。

化合物Ⅲ: 无色油状物, 由 HREIMS 得分子式 $C_{38}H_{50}O_5$ (m/z 586.367 2, 计算值: 586.365 8)。EIMS m/z (%): 586 $[M]^+$, 105 $[C_6H_5CO]^+$ (100), 77 $[C_6H_5]^+$ (22)。UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 214(3.97), 216(3.98), 246(3.91), 272(3.52)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3 500(OH), 1 740, 1 700, 1 685。由 EIMS, UV, IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR 及 DEPT 数据(表 2) 知, Ⅲ与化合物Ⅰ, Ⅱ十分类似, 也是二苯甲酮骨架的间苯三酚

类成分。但Ⅲ的间苯三酚部分, 有一个非共轭羰基(C-12) 和一个烯醇化的二羰基醚系统(C-7, C-6, C-5)。将化合物Ⅲ的数据与文献[4] 中的元宝草酮 K 对照基本一致。

表 2 化合物Ⅰ～Ⅲ的 NMR 谱数据 (in $CDCl_3$, 500 MHz for δ_H, 125 MHz for δ_C)

Table 2 NMR data of compounds Ⅰ – Ⅲ (in $CDCl_3$, 500 MHz for δ_H, 125 MHz for δ_C)

碳位	Ⅰ		Ⅱ		Ⅲ	
	^{13}C-NMR	^{1}H-NMR	^{13}C-NMR	^{1}H-NMR	^{13}C-NMR	^{1}H-NMR
1	81.57		81.25		58.61	
2	206.73		204.03		30.45	2.70 (1_H, dd, J = 13.1, 10.6 Hz, Ha), 1.80 (1H, dd, J = 13.0, 5.7 Hz, Hb)
3	64.37		72.95		89.55	4.60 (1H, dd, J = 10.6, 5.7 Hz)
4	109.85	3.82 (1H, s, 4-OH)	31.05	2.25 (1_H, dd, J = 12.5, 5.7 Hz, Ha), 2.73 (1_H, dd, J = 12.5, 7.1 Hz, Hb)		
5			58.84	2.17 (1H, dd, J = 7.2, 5.8 Hz, Ha)	172.25	
6	83.92		46.53		115.15	
7	46.43	2.55 (1_H, dd, J = 6.4, 2.5 Hz, Ha)	54.46	2.26 (1_H, dd, J = 12.4, 7.4 Hz, Hb)	193.01	
8	25.62	1.97 (1_H, m, Ha), 1.94 (1_H, m, Hb)	24.57	2.02 (1_H, m, Ha), 1.74 (1_H, m, Hb)	77.05	
9	43.37	1.69 (1H, m)	42.05	2.04 (1H, m)	49.03	
10	33.42	2.23 (1H, m, Ha), 2.26 (1H, m, Hb)	35.03	2.45 (1H, dd, J = 14.9, 6.8 Hz, Ha) 2.12 (1_H, dd, J = 14.9, 3.9 Hz, Hb)	47.47	1.48 (1H, m)
11	58.88		67.54		36.90	2.15 (1_H, m, Ha), 2.29 (1H, d, J = 14.1 Hz, Hb)
12	208.78		204.02		205.10	
13	47.92		47.47		72.43	
14	193.95		205.01		23.02	1.33 (3_H, s, H-14)
15	135.82		192.48		36.51	2.15 (1H, m, Ha), 2.50 (1H, m, Hb)
16	128.54	7.60 (1H, d, J = 7.3 Hz)	134.37		21.77	2.11 (2H, m)
17	127.63	7.28 (1_H, t, J = 7.7 Hz)	128.25	7.04 (1_H, d, J = 7.8 Hz)	123.22	5.10 (1_H, t, J = 7.3 Hz)
18	131.59	7.36 (1H, t, J = 7.3 Hz)	128.06	7.25 (1H, t, J = 7.5 Hz)	132.36	
19	127.63	7.28 (1H, t, J = 7.7 Hz)	131.98	7.35 (1H, t, J = 7.6 Hz)	25.52	1.67 (3_H, s)
20	128.54	7.60 (1H, d, J = 7.3 Hz)	128.06	7.25 (1H, t, J = 7.5 Hz)	17.50	1.62 (3_H, s)
21	33.62	2.82 (1_H, dd, J = 16.8, 8.0 Hz, Ha), 2.48 (1H, dd, J = 16.7, 7.7 Hz, Hb)	128.25	7.04 (1_H, d, J = 7.8 Hz)	22.16	3.07 (1_H, dd, J = 14.4, 7.8 Hz, Ha), 3.01 (1H, dd, J = 14.4, 8.0 Hz, Hb)
22	120.93	5.50 (1H, m)	72.92		119.23	5.02 (1H, t, J = 8.1 Hz)
23	132.87		30.11	1.32 (3_H, s)	132.15	
24	26.03	1.65 (3_H, s)	31.38	1.32 (3_H, s)	25.60	1.60 (3_H, s)
25	17.68	1.42 (3_H, s)	26.85	1.04 (3_H, s)	17.53	1.61 (3_H, s)
26	31.93	1.42 (3_H, s)	27.37	1.20 (3_H, s)	193.20	
27	27.88	1.45 (3_H, s)	28.79	2.57 (2H, m)	136.52	
28	28.60	2.65 (1_H, dd, J = 14.2, 7.4 Hz, Ha), 2.44 (1H, dd, J = 14.1, 7.8 Hz, Hb)	118.34	5.22 (1_H, t, J = 7.4 Hz)	127.61	7.43 (1_H, dd, J = 7.9, 8.0 Hz)
29	119.95	5.51 (1H, m)	138.68		127.90	7.20 (1H, t, J = 7.8 Hz)
30	138.65		39.88	2.98 (2H, m)	131.43	7.36 (1H, t, J = 7.5 Hz)
31	39.78	2.02 (2_H, m)	16.28	1.62 (3_H, s)	127.90	7.20 (1_H, t, J = 7.8 Hz)
32	15.94	1.66 (3_H, s)	26.44	1.98 (2H, m)	127.61	7.43 (1H, dd, J = 7.9, 8.0 Hz)
33	26.37	2.05 (2H, m)	123.97	5.03 (1H, t, J = 5.3 Hz)	22.15	1.46 (3_H, s)
34	123.55	5.04 (1H, t, J = 6.8 Hz)	131.21		26.74	1.40 (3_H, s)
35	131.27		25.55	1.62 (3_H, s)	28.83	2.17 (2_H, m)
36	17.56	1.57 (3_H, s)	17.45	1.58 (3_H, s)	124.17	4.85 (1H, t, J = 6.9 Hz)
37	25.75	1.68 (3_H, s)	22.34	1.35 (3_H, s)	132.15	
38	22.27	1.21 (3_H, s)	25.05	1.42 (3_H, s)	25.53	1.66 (3_H, s)
39	24.85	1.37 (3_H, s)			17.53	1.53 (3_H, s)

化合物Ⅳ: 黄色粒晶, mp 143 ℃～146 ℃(石油醚–丙酮)。HREIMS (m/z) : 396.147 8[M]$^+$, 得分子式$C_{23}H_{24}O_6$(计算值: 396.157 3)。UV λ_{max}^{MeOH}(nm) 245, 273, 316, 410。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3 300(酚羟基), 1 688(共轭 C= O), 1 642(酮 C= O), 有强吸收, 表明有 酮骨架[5] 特征。^{1}H-NMR 中 δ13.87(低场) 示有氢键羟基存在, δ6.51, 6.26, 6.38 示有 3 个芳烃质子。由 δ1.41(12H, 4 个 CH_3) 及 4.27(2H, 2 个乙烯基质子), 结合 MS 基峰 372[M – 69]$^+$ (C_5H_9 结构单元), 碎片 272[M – 69– 55]$^+$ (55 为 C_4H_7 结构单元), 证实有 2 个(3–甲基–丁–2–烯基)。^{13}C-NMR 及 DEPT (表 3) 可见, 化合物Ⅳ有 12 个季 C(含 2 个

C= O)、5 个 CH、2 个 CH_2 及 4 个 CH_3。上述数据与 文献[6] 报道金丝梅酮基本一致。

表 3 化合物Ⅳ的 NMR 谱数据[in $(CDCl_3)_2CO$, 500 MHz for δ_H, 125 MHz for δ_C]

Table 3 NMR data of compound Ⅳ [in $(CDCl_3)_2CO$, 500 MHz for δ_H, 125 MHz for δ_C]

C 位	^{13}C-NMR	^{1}H-NMR	C 位	^{13}C-NMR	^{1}H-NMR	C 位	^{13}C-NMR	^{1}H-NMR
1	56.57		7	100.13	6.23(1H, d, J= 1.8 Hz)	10a	157.72	
2	201.03		8	161.02	13.18(1H, s, 8-OH)	1′×2	38.32	3.42(2H, dd, J= 13.5, 7.4 Hz)
								2.71(2H, dd, J= 3.5, 7.4 Hz)
3	164.54	9.27(1H, br, 3-OH)	9	179.83		2′×2	117.02	4.72(2H, t, J= 7.4 Hz)
4	109.05	6.63(1H, s, 4-OH)	8a	104.92		3′×2	135.14	
5	94.06	6.35(1H, d, J= 1.8 Hz)	9a	116.33		4′×2	25.43	1.45(6H, s)
6	163.62		4a	154.88		5′×2	18.05	1.45(6H, s)

化合物Ⅴ: 无色粒晶, mp 234 ℃～237 ℃(氯仿-丙酮)。EIMS m/z(%): 258(M^+, 20), 243(M-15, 100), 215(M-28, 18)。IR 中 3 300, 1 670, 1 640 cm^{-1}处有强吸收带。UV 中在 230, 260, 330, 405 nm 处有吸收带, 与化合物Ⅳ类似, 为 酮结构。^{1}H-NMR 谱证明, 有 2 个酚羟基(δ12.11, 10.20), 还有 5 个芳烃质子(δ7.75, 7.66, 7.58, 7.50, 7.40) 和 1 个甲氧基(δ3.44)。上述数据与文献[7] 报道一致, 故指认化合物Ⅴ为 1, 7-二羟基-4-甲氧基 酮。

化合物Ⅵ: 淡黄色粒晶, mp 196 ℃～198 ℃(氯仿-丙酮)。EIMS m/z(%): 328(M^+, 40), 313(M-15, 25), 285(M-15-28, 100), 272(25), 164(20)。由 UV 中 247, 260, 320, 370 nm 处的吸收带及 ^{1}H-NMR[δ13.51(酚羟基), δ6.82, 6.28, 6.21(3 个芳烃质子), δ5.30(t, J= 5.8 Hz, = CH), 4.18(d, J= 6.1 Hz, = CH)], 可推测化合物为带侧烯链的酮成分。上述数据与文献[8] 对照一致, 指认化合物Ⅵ为 1, 3, 6, 7-四羟基-8-(3-甲基-丁-2-烯基) 酮。

References:

[1] Institutum Batanicum Kunminggense Academiae Sinicae Edita. *Index Florae Yunnanensis* (云南种子植物名录) [M]. (Tomus Ⅰ). Kunming: Yunnan People's Publishing House, 1984.

[2] Li H H, Ken Y S. Complex caged polyisoprenylated benzophenone derivatives, sampsoniones A and B from *Hypericum sampsonii* [J]. *Tetrahedron Lett*, 1988, 39: 7999-8002.

[3] Li H H, Ken Y S. Sampsoniones C-H, a unique family of polyprenylated benzophenone derivatives with the novel tetracycol [7.3.1.1.0^{3,7}] tetradecane-2, 12, 14-trione skeleton, from *Hypericum sampsonii* [J]. *Tetrahedron Lett*, 1999, 40: 759-762.

[4] Li H H, Ken Y S. Sampsoniones A-M, a unique family of caged polyprenylated benzoylphloroglucinol derivatives from *Hypericum sampsonii* [J]. *Tetrahedron*, 2000, 56(12): 1379-1386.

[5] Wang Y, Wang S S, Zhou D H, *et al*. Spectral characteristics of phytoxanthones [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2002, 14(5): 85-90.

[6] Cardona M L, Fernandez I, Pedro J R. Xanthone constituents of *Hypericum inodorum* [J]. *Heterocycles*, 1992, 34(3): 479-482.

[7] Nielsen H, Arends P. Xanthone constituents of *Hypericum androsaemum* [J]. *J Nat Prod*, 1979, 42(3): 301-304.

[8] Ishiguro K, Nakajima M, Suitani A, *et al*. A prenylated xanthone from cell suspension cultures of *Hypericum patulum* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(6): 1065-1066.

Studies on chemical constituents of *Cypripedium smithii*

JU Jian-hua, ZOU Zhong-jie*, YANG Jun-shan*

(Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Science and Peking Union Medical College, Beijing 100094, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents of *Cypripedium smithii* L. **Methods** Compounds were isolated by repeated silica gel chromatographies and their structures were determined by spectral analysis. **Results** Five compounds were isolated from *C. smithii* and their structures were identified as β-sitosterol (Ⅰ), 4-hydroxybenzyl methyl ether (Ⅱ), 4-hydroxybenzyl ethyl ether (Ⅲ), batatasin Ⅰ 6-hydroxy-2, 4, 7-trimethoxyphenanthrene (Ⅳ), *bis*[4-(β-D-glucopyranosyloxy)-benzyl] (*s*)-(-)-2-*sec*-butylmalate (Ⅴ). **Conclusion** All compounds are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Cypripedium smithii* L.; chemical constituents; *Cypripedium* L.

* 收稿日期: 2003-04-22
作者简介: 鞠建华, 男, 副研究员, 主要从事天然药物化学方面的研究。
* 通讯作者 Tel: (010) 62899739 E-mail: zouzhongjie@hotmail.com