



# 香血藤中倍半萜类化学成分研究

张培培<sup>1</sup>, 高莎莎<sup>1</sup>, 张甜甜<sup>1</sup>, 陈家春<sup>1</sup>, 段宏泉<sup>2</sup>, 方进波<sup>1\*</sup>

(1. 华中科技大学 同济医学院 药学院 天然药物化学与资源评价湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430030;  
2. 天津医科大学 药学院, 天津 300070)

**[摘要]** 目的:研究香血藤 *Schisandra glaucescens* 的化学成分。方法:以硅胶柱、凝胶柱色谱分离,制备 HPLC 纯化,采用 MS, NMR 等波谱方法进行结构鉴定。结果:从石油醚部位分离得到 12 个化合物:*t*-杜松醇(*t*-cadinol, **1**),  $\alpha$ -杜松醇( $\alpha$ -cadinol, **2**), 榧树醇(torreyol, **3**), (+)-*ent*-epicubanol(**4**), *ent*-T-muurolool(**5**), (-)-15-hydroxycalamenene(**6**), (-)-cubebol(**7**), 4-*epi*-cubebol(**8**), 石竹烯醇-I(caryophyllenol-I, **9**), 石竹烯醇-II(caryophyllenol-II, **10**), oxyphyllendiols A(**11**), caryolane-1, 9 $\beta$ -diol(**12**)。结论:化合物 **4**, **6**~**12** 均首次从该属植物中分得, 化合物 **1**~**12** 均首次从该植物中分得。

**[关键词]** 香血藤; 杜松烷型; 萜澄茄烷型; 石竹烷型; caryolane 型; 倍半萜

香血藤为五味子科北五味子属植物金山五味子 *Schisandra glaucescens* Diels 的干燥藤茎, 又名饭巴团、花血藤、粉叶内风消, 主产于四川、江西、湖北, 多生长在海拔 750~1 800 m 山地密林中<sup>[1-2]</sup>。性辛, 微苦, 具有祛风活血, 消痰散肿之功效, 主治风湿痹痛, 劳伤脱力, 甲状腺肿, 肿毒等<sup>[2]</sup>。现对北五味子属植物果实的研究十分活跃, 但对于金山五味子藤茎的研究报道较少, 为了从中发现具有较强生物活性的成分, 作者利用多种柱色谱方法, 从石油醚部位分得了 12 个化合物, 通过理化性质及波谱分析, 分别鉴定为:*t*-杜松醇(*t*-cadinol, **1**),  $\alpha$ -杜松醇( $\alpha$ -cadinol, **2**), 榧树醇(torreyol, **3**), (+)-*ent*-epicubanol(**4**), *ent*-T-muurolool(**5**), (-)-15-hydroxycalamenene(**6**), (-)-cubebol(**7**), 4-*epi*-cubebol(**8**), 石竹烯醇-I(caryophyllenol-I, **9**), 石竹烯醇-II(caryophyllenol-II, **10**), oxyphyllendiols A(**11**), caryolane-1, 9 $\beta$ -diol(**12**)。其中化合物 **1**-**6**, **11** 属于杜松烷型; **11** 为降一碳的杜松烷型; **7**, **8** 属于萜澄茄烷型; **9**, **10** 属于石竹烷型; **12** 属于 caryolane 型。

## 1 材料

核磁共振仪: Bruker AM-400 instrument; 高效液相色谱仪(上海伍丰科技仪器有限公司): LC100

(泵), RI 2000(示差折光检测器, 德国 Schambeck SFD GmbH); 色谱柱: YMC-Pack SIL(10 mm × 250 mm, 5  $\mu$ m), YMC-Pack ODS-A(20 mm × 250 mm, 5  $\mu$ m); Toyopearl HW-40 C(Tosoh); 质谱: JEOL JMS-SX102A(FAB-MS); 薄层色谱和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产, 所用试剂均为分析纯。香血藤药材 2007 年 7 月采于湖北省恩施州建始县龙坪布六匹, 经华中科技大学同济医学院药学院中药系陈家春教授鉴定为五味子科北五味子属植物金山五味子 *S. glaucescens* 的干燥藤茎。

## 2 提取分离

干燥香血藤药材 8.0 kg, 粉碎, 加 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 6 h, 合并后减压回收溶剂, 将浸膏加水分散, 用水饱和的石油醚(60~90  $^{\circ}$ C)萃取, 得到石油醚部位(P. E exts.) 152.4 g。P. E exts. 经石油醚-乙酸乙酯(100% P. E, 49:1, 19:1, 14:1, 9:1, 6:1, 3:1, 1:1, 100% EtOAc, EtOAc + 10% MeOH) 梯度洗脱得到(Frac. 0101~0117) 17 个部分。Frac. 0101(34.0 g) 经正相硅胶柱、凝胶柱(Toyopearl HW-40C) 以及反相制备 HPLC 纯化得到化合物 **1**(21.0 mg), **6**(4.4 mg), 经正相硅胶柱、凝胶柱(Toyopearl HW-40C) 以及正相制备 HPLC 纯化得到化合物 **9**(3.8 mg), **11**(6.7 mg), **12**(4.0 mg)。Frac. 0103(5.9 g) 经正相硅胶柱、正相制备 HPLC 以及制备薄层得到化合物 **5**(23.4 mg), **8**(8.0 mg)。Frac. 0107(16.5 g) 经正相硅胶柱、凝胶柱(Toyopearl HW-40C)、反相硅胶柱以及正相制备 HPLC 得到

[稿件编号] 20120728002

[基金项目] 国家自然科学基金项目(31000150); 华中科技大学自主创新基金项目(2012QN006)

[通信作者] \* 方进波, 副教授, 硕士生导师, 主要从事中药生物活性成分研究, E-mail: fangjb@mail.hust.edu.cn

化合物 **2** (5.0 mg), **3** (8.5 mg), 经正相硅胶柱、凝胶柱 (Toyopearl HW-40C)、反相制备 HPLC 得到化合物 **4** (8.5 mg), **10** (7.5 mg)。Frac. 0109 (6.5 g) 经凝胶柱 (Toyopearl HW-40C)、正相硅胶柱、反相制备 HPLC 纯化得到化合物 **7** (4.3 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1** 无色油状物。FAB-MS  $m/z$  223  $[M + H]^+$ 。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 600 MHz)  $\delta$ : 5.54 (1H, s, H-5), 2.18 (1H, m, H-11), 1.98 (2H, m, H-3), 1.96 (1H, m, H-6), 1.94, 1.37 (各 1H, m, H-2), 1.74, 1.41 (各 1H, m, H-9), 1.66 (3H, s, H-15),

1.47, 1.33 (各 1H, m, H-8), 1.22 (3H, s, H-14), 1.09 (1H, m, H-1), 1.00 (1H, m, H-7), 0.91 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-13), 0.79 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-12);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 150 MHz) 见表 1。 $^{13}C$ -NMR 数据与文献[3]比较,修正了 C-2,8,9 的化学位移值。 $^1H$ - $^1H$ -COSY 谱中  $\delta$  1.09 (H-1) 与  $\delta$  1.94, 1.37 (H-2),  $\delta$  1.00 (H-7) 与  $\delta$  1.47, 1.33 (H-8) 耦合相关,故 C-1 与 C-2, C-7 与 C-8 应直接相连;根据 HSQC 谱及 HMBC 谱中  $\delta$  1.22 (H-14) 与  $\delta$  40.3 (C-9) 耦合相关,确定 C-2, C-8 和 C-9 的化学位移值。文献[3]无  $^1H$ -NMR 数据,以上数据是依据 HSQC 得出。鉴定为 *t*-杜松醇。

表 1 化合物 **1** ~ **12** 的  $^{13}C$ -NMR 数据

Table 1  $^{13}C$ -NMR spectral data of compounds **1-12**

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	47.9	50.0	45.6	72.7	46.1	142.7	33.4	34.9	52.8	50.2	21.4	70.7
2	22.6	22.7	18.5	22.0	20.9	127.2	29.6	29.7	26.9	28.5	32.1	38.2
3	30.9	30.9	31.1	26.7	31.2	124.2	36.4	36.6	125.7	125.9	72.2	34.0
4	134.3	135.0	134.4	133.8	133.5	137.7	80.4	81.0	136.9	137.6	75.1	35.1
5	122.6	122.3	124.6	122.1	124.8	126.9	39.1	39.9	69.7	69.6	157.4	44.0
6	37.7	39.8	36.8	48.1	34.5	140.3	22.6	25.3	36.7	34.2	40.1	20.4
7	46.6	46.7	44.1	49.2	43.9	43.9	44.2	44.6	32.3	32.5	22.3	35.5
8	19.8	21.9	21.6	24.0	19.3	21.4	26.5	27.1	153.3	154.6	35.0	39.3
9	40.3	42.2	35.3	31.2	34.6	30.6	31.7	31.8	42.9	42.5	199.7	72.3
10	70.7	72.4	72.5	41.9	72.4	32.7	30.8	30.2	37.2	39.6	132.5	28.2
11	26.2	26.0	26.4	26.9	26.6	31.9	33.7	33.7	33.8	33.1	29.8	33.5
12	15.2	21.5 <sup>1)</sup>	15.3	21.6	21.6	21.3	20.1 <sup>1)</sup>	20.0	16.8	15.6	21.6 <sup>1)</sup>	42.5
13	21.4	15.1 <sup>1)</sup>	21.7	15.2	15.4	17.4	19.7 <sup>1)</sup>	19.9	109.9	109.6	19.2 <sup>1)</sup>	20.8
14	28.4	20.8	28.0	15.2	29.3	22.3	18.8	19.2	22.2	22.7		30.5
15	23.8	23.8	23.6	23.5	23.6	65.6	27.9	25.0	30.2	29.9	21.9	26.6

注: <sup>1)</sup>. 可互换。

化合物 **2** 白色针晶 (石油醚-乙酸乙酯)。FAB-MS  $m/z$  223  $[M + H]^+$ 。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 5.50 (1H, br s, H-5), 2.14 (1H, m, H-11), 1.95 (3H, m, H-2 $\alpha$ , 3), 1.78 (1H, m, H-9 $\beta$ ), 1.70 (1H, m, H-6), 1.67 (3H, s, H-15), 1.58 (1H, m, H-8 $\alpha$ ), 1.40 (1H, m, H-9 $\alpha$ ), 1.22 (2H, m, H-1, 2 $\beta$ ), 1.09 (3H, s, H-14), 1.05 (2H, m, H-7, 8 $\beta$ ), 0.91 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-12 或 13), 0.76 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-13 或 12);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz) 见表 1。以上数据与文献[4]报道一致,故鉴定为  $\alpha$ -杜松醇。

化合物 **3** 白色针晶 (石油醚-乙酸乙酯)。FAB-MS  $m/z$  223  $[M + H]^+$ 。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400

MHz)  $\delta$ : 5.52 (1H, dd,  $J = 5.4, 1.5$  Hz, H-5), 2.02 (1H, m, H-6), 1.99 (2H, m, H-3), 1.97 (1H, m, H-11), 1.89, 1.58 (各 1H, m, H-2), 1.66 (3H, s, H-15), 1.59 (1H, m, H-1), 1.56, 1.52 (各 1H, m, H-9), 1.50, 1.09 (各 1H, m, H-8), 1.32 (1H, m, H-7), 1.29 (3H, s, H-14), 0.89 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-13), 0.81 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-12);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz) 见表 1。以上数据与文献[5]比较,修正了 C-2 和 C-9 的化学位移值。由  $^1H$ - $^1H$ -COSY 谱知  $\delta$  1.50, 1.09 (H-8) 分别与  $\delta$  1.56, 1.52 (H-9),  $\delta$  1.89 (H-2) 与  $\delta$  1.99 (H-3) 耦合相关,故 C-8 与 C-9, C-2 与 C-3 应直接相连;由 HMBC 谱知  $\delta$  1.50, 1.09 (H-8) 均与  $\delta$  35.3 (C-9) 耦合相关,故 C-2 和 C-9 的



化学位移确定, 鉴定为榧树醇。

化合物 4 无色油状物。FAB-MS  $m/z$  223  $[M + H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 5.45(1H, dd,  $J = 5.6, 1.6$  Hz, H-5), 2.10, 2.00(各 1H, m, H-3), 2.00(1H, m, H-11), 1.70(3H, s, H-15), 1.68(1H, m, H-6), 1.66, 1.62(各 1H, m, H-2), 1.60(1H, m, H-10), 1.59, 1.08(各 1H, m, H-9), 1.55, 1.05(各 1H, m, H-8), 1.15(1H, m, H-7), 0.96(3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-14), 0.87(3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-12), 0.80(3H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-13); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz) 见表 1。<sup>13</sup>C-NMR 数据与文献[6]报道一致, 但文献[6]未对其进行归属, 作者根据<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY, HMBC 和 HSQC 对其进行了归属。鉴定为(+)-*ent*-epicubenol。

化合物 5 淡黄色油状物。FAB-MS  $m/z$  223  $[M + H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.55(1H, dd,  $J = 5.8, 1.5$  Hz, H-5), 2.26(1H, m, H-6), 2.03 ~ 1.91(3H, m, H-3, 11), 1.64(3H, s, H-15), 1.54(2H, m, H-2), 1.54 ~ 1.50(2H, m, H-9), 1.45(1H, m, H-1), 1.42 ~ 1.31(2H, m, H-8), 1.25(1H, m, H-7), 1.19(3H, s, H-14), 0.88(3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-13), 0.83(3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-12); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) 见表 1。以上数据与文献[7]报道一致, 故鉴定为 *ent*-T-muurolool。

化合物 6 黄色油状物。FAB-MS  $m/z$  219  $[M + H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 7.23(1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2), 7.20(1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-5), 7.13(1H, dd,  $J = 8.0, 1.9$  Hz, H-3), 4.64(2H, s, H-15), 2.79(1H, m, H-10), 2.73(1H, m, H-7), 2.25(1H, m, H-11), 1.98, 1.35(各 1H, m, H-9), 1.85, 1.61(各 1H, m, H-8), 1.28(3H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-14), 1.00(3H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-12), 0.71(3H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-13); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) 见表 1。以上数据与文献[8]比较, 修正了 C-2, 3, 5, 7, 11, H-12, 13 的化学位移值。由 HSQC 知  $\delta$  127.2(C-2)与  $\delta$  7.23(d,  $J = 8.0$  Hz, H-2),  $\delta$  124.2(C-3)与  $\delta$  7.13(dd,  $J = 8.0, 1.9$  Hz, H-3),  $\delta$  126.9(C-5)与  $\delta$  7.20(d,  $J = 1.9$  Hz, H-5)耦合相关, 这是一个典型的 ABX 耦合系统, 故确定 C-2, 3, 5 的化学位移值;  $\delta$  21.3(C-12)与  $\delta$  1.00(H-12),  $\delta$  17.4(C-13)与  $\delta$  0.71(H-13)耦合相关, 故确定 H-12, 13 的化学位移值。由<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY 知  $\delta$  1.00(H-12), 0.71(H-13)均与  $\delta$  2.25(H-11)耦合相关, 故 C-11 应与 C-12 和 C-13 直接相连, 确定 C-11 和 C-7 的化学位移值。

鉴定为(-)-15-hydroxycalamenene。

化合物 7 白色针晶(石油醚-乙酸乙酯)。FAB-MS  $m/z$  223  $[M + H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 1.84, 1.52(各 1H, m, H-2), 1.66(1H, m, H-10), 1.63(1H, m, H-11), 1.59, 0.51(各 1H, m, H-9), 1.53, 1.37(1H, m, H-3), 1.40, 0.81(1H, m, H-8), 1.28(3H, s, H-15), 1.00(1H, m, H-7), 0.96(3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-12 或 13), 0.93(3H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-14), 0.91(3H, d,  $J = 7.1$  Hz, H-13 或 12), 0.86(1H, m, H-5), 0.82(1H, m, H-6); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) 见表 1。以上数据与文献[9]报道一致, 故鉴定为(-)-cubebol。

化合物 8 无色油状物。FAB-MS  $m/z$  223  $[M + H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 1.76, 1.47(各 1H, m, H-2), 1.62(1H, m, H-10), 1.54(1H, m, H-11), 1.52, 0.52(各 1H, m, H-9), 1.46, 1.38(各 1H, m, H-3), 1.36, 0.81(各 1H, m, H-8), 1.25(3H, s, H-15), 0.99(3H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-14), 0.95(1H, m, H-7), 0.93(3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-13), 0.90(3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-12), 0.80(1H, m, H-6), 0.77(1H, m, H-5); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) 见表 1。以上数据与文献[10]报道一致, 故鉴定为 4-*epi*-cubebol。

化合物 9 无色油状物。FAB-MS  $m/z$  221  $[M + H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.44(1H, br t,  $J = 6.7, 6.5$  Hz, H-3), 4.87, 4.85(各 1H, br s, H-13), 4.62(1H, dd,  $J = 9.6, 5.4$  Hz, H-5), 2.39 ~ 2.26, 1.80 ~ 1.70(各 1H, m, H-7), 2.39 ~ 2.26, 1.99(各 1H, m, H-2), 2.36(1H, m, H-9), 2.09(1H, m, H-1), 1.80 ~ 1.70(2H, m, H-6), 1.68(3H, br s, H-12), 1.63 ~ 1.56(2H, m, H-10), 1.00(3H, s, H-15), 0.98(3H, s, H-14); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) 见表 1。以上数据与文献[11]报道一致, 故鉴定为石竹烯醇-I。

化合物 10 无色油状物。FAB-MS  $m/z$  221  $[M + H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 5.55(1H, br t,  $J = 8.5, 8.0$  Hz, H-3), 4.78(1H, dd,  $J = 11.4, 5.8$  Hz, H-5), 4.73, 4.48(各 1H, br s, t,  $J = 2.2, 2.2$  Hz, H-13), 2.68(1H, m, H-9), 2.17, 1.84(各 1H, m, H-7), 2.09, 1.92(各 1H, m, H-2), 1.96, 1.57(各 1H, m, H-10), 1.64(3H, s, H-12), 1.55(1H, m, H-1), 1.01(3H, s, H-14), 0.96(3H, s, H-15); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz) 见表 1。以上数据与文献[11-12]报道一致, 故鉴定为石竹烯醇-II。

化合物 11 无色油状物。FAB-MS  $m/z$  239

[M + H]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 4.16 (1H, s, H-4), 2.64 (1H, br dd, J = 13.4, 5.0 Hz, H-6), 2.51, 2.33 (各 1H, m, H-8), 2.49, 2.22 (各 1H, m, H-1), 2.20 (1H, m, H-11), 1.96 (2H, m, H-7), 1.78, 1.66 (1H, m, H-2), 1.22 (3H, s, H-15), 1.05 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-12 或 13), 0.90 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-13 或 12); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz) 见表 1。以上数据与文献[13]报道一致,故鉴定为 oxyphyllendiols A。

化合物 **12** 黄色油状物。FAB-MS *m/z* 239 [M + H]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 3.44 (1H, t, J = 3.4, 3.4 Hz, H-9), 2.21 (1H, m, H-2), 2.04, 1.77 (各 1H, m, H-10), 1.88 (1H, m, H-5), 1.64, 1.50 (各 1H, m, H-11), 1.53, 1.38 (各 1H, m, H-6), 1.52 (2H, m, H-3), 1.44 (2H, m, H-12), 1.41, 1.14 (1H, m, H-7), 1.01 (3H, s, H-14), 0.99 (3H, s, H-13), 0.92 (3H, s, H-15); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) 见表 1。以上数据与文献[12]报道一致,故鉴定为 caryolane-1,9β-diol。

#### [参考文献]

[1] 中国科学院武汉植物研究所. 湖北植物志. 第 1 卷[M]. 武汉:湖北科学技术出版社,1976:438.  
[2] 刘海涛,齐耀东,许利嘉,等. 中国五味子科植物传统药理学调查[J]. 中国中药杂志,2012,37(10):1353.  
[3] Alan R Hayman, Rex T Weavers. Terpenes of foliage oils from *Halocarpus bidwillii*[J]. Phytochemistry,1990,29(10):3157.  
[4] Juan F Sanz, J Alberto Marco. A germacranolide derivative from *Palenis spinosa*[J]. Phytochemistry,1991,30(8):2788.  
[5] Juan D Guzman V, Luis E Cuca S, et al. Secondary metabolites

isolated from the bark of *Dugandiodendron argyrotichum* Lozano (Magnoliaceae)[J]. Rev Colomb Quim,2008,37(3):275.  
[6] Joseph D Connolly, William R Phillips, Siegfried Huneck. (+)-*ent*-epicubenol from the liverwort *Scapania undulata*[J]. Phytochemistry,1982,21(1):233.  
[7] Fumihiko Nagashima, Keiko Suda, Yoshinori Asakawa. Cadinane-type sesquiterpenoids from the liverwort *Scapania undulata*[J]. Phytochemistry,1994,37(5):1323.  
[8] Yueh-Hsiung Kuo, Ming-Tsang Yu. Two new sesquiterpenes, (-)-15-hydroxycalamenene and (-)-1-hydroxy-1,3,5-bisabolatrien-10-one, from the heartwood of *Juniperus formosana* HAY. var. *concolor* HAY[J]. Chem Pharm Bull,1996,44(11):2150.  
[9] David M Hodgson, Saifullah Salik, David J. Fox. Stereocontrolled syntheses of (-)-cubebol and (-)-10-epicubebol involving intramolecular cyclopropanation of α-lithiated epoxides[J]. J Org Chem,2010,75(7):2157.  
[10] Cosimo Pizza, Nunziatina De Tommasi. Plants metabolites. A new sesquiterpene glycoside from *Calendula arvensis*[J]. J Nat Prod,1987,50(5):784.  
[11] Isidro G Collado, James R Hanson, Antonio J Macías-Sánchez. The cleavage of caryophyllene oxide catalysed by tetracyanoethylene[J]. Tetrahedron,1996,52(23):7961.  
[12] Henry Heymann, Yasuhiro Tezuka, Tohru Kikuchi, et al. Constituents of *Sindora sumatrana* Miq. I. isolation and NMR spectral analysis of sesquiterpenes from the dried pods[J]. Chem Pharm Bull,1994,42(1):138.  
[13] Osamu Muraoka, Manabu Fujimoto, Genzoh Tanabe, et al. Absolute stereostructures of novel norcadinane- and trinoreudesmane-type sesquiterpenes with nitric oxide production inhibitory activity from *Alpinia oxyphylla*[J]. Bioorg Med Chem Lett,2001,11(16):2217.

## Sesquiterpenes from stem of *Schisandra glaucescens*

ZHANG Pei-pei<sup>1</sup>, GAO Sha-sha<sup>1</sup>, ZHANG Tian-tian<sup>1</sup>, CHEN Jia-chun<sup>1</sup>, DUAN Hong-quan<sup>2</sup>, FANG Jin-bo<sup>1\*</sup>,

(1. Hubei Key Laboratory of Natural Medicinal Chemistry and Resource Evaluation, School of Pharmacy, Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China;  
2. School of Pharmacy, Tianjin Medical University, Tianjin 300070, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents from *Schisandra glaucescens*. **Method:** The chemical constituents were separated and purified with silica gel, gel column chromatography preparative HPLC, and their structures were identified by such spectral methods as MS and NMR. **Result:** Twelve compounds were separated from petroleum ether fractions, and identified as t-cadinol (**1**), α-cadinol (**2**), torreyol (**3**), (+)-*ent*-epicubenol (**4**), *ent*-T-muurolool (**5**), (-)-15-hydroxycalamenene (**6**), (-)-cubebol (**7**), 4-epi-cubebol (**8**), caryophyllenol-I (**9**), caryophyllenol-II (**10**), oxyphyllendiols A (**11**), caryolane-1,9β-diol (**12**). **Conclusion:** Compounds **4**, **6**-**12** were separated from the genus for the first time, while compounds **1**-**12** were separated from this plant for the first time.

[Key words] *Schisandra glaucescens*; cadinane-type; cubebene-type; caryophyllane-type; caryolane-type; sesquiterpenes

doi:10.4268/cjcm20122217