

坚叶樟中 1 个苯基取代的新木脂素类新化合物

薛俊娟¹, 叶国华¹, 李雪莹¹, 李 波^{1,2,3}, 崔玉磊⁴

1. 山东中医药高等专科学校 中药系, 山东 烟台 264199

2. 山东省高等学校 中药生产与质量控制新技术研发中心, 山东 烟台 264199

3. 黄河流域道地药材产业高质量发展协同创新中心, 山东 烟台 264199

4. 临沂大学医学院, 山东 临沂 276000

摘要: 目的 研究坚叶樟 *Camphora chartophylla* 醋酸乙酯部位的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱和半制备 HPLC 等手段进行分离纯化, 通过核磁共振波谱、质谱、红外光谱鉴定化合物的结构。同时, 通过 MTT 和 DPPH 法评价化合物的细胞毒性和体外抗氧化作用。结果 从坚叶樟乙醇提取物中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 (1*S*,2*R*)-1-(4-(((1*R*,2*R*)-1,3-dihydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propan-2-yl)oxy)-3-methoxyphenyl)-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propane-1,3-diol (1)、leptolepisol D (2)、(+)-(8*R*,7'*S*,8'*R*)-9'-*O*-(*E*)-cinnamoyl-5,5'-dimethoxylariciresinol (3)、(7*R*,8*S*)-3,5'-dimethoxy-4',7-epoxy-8,3'-neolignane-5,9,9'-triol (4)、2,6,2',6'-tetramethoxy-4,4'-bis(2,3-epoxy-1-hydroxypropyl) biphenyl (5)、南烛木糖苷 (6)、裸柄吊钟花脂苷 (7)、2*S*-3-4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propane-1,2-diol (8)、吐叶醇 (9) 和桉油烯醇 (10)。化合物 1~10 对 RAW264.7 细胞活力无明显的抑制作用, 化合物 1、2、5 和 7 显示一定的抗氧化活性。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为坚木樟素 A; 化合物 1~10 为首次从坚叶樟中分离得到, 化合物 1、2、4、6~8 为首次从樟属中分离得到。化合物 1、2、5 和 7 具有抗氧化作用。

关键词: 樟属; 坚叶樟; 木脂素; 抗氧化; 坚木樟素 A; 裸柄吊钟花脂苷; 吐叶醇; 桉油烯醇

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2025)07-2259-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.07.003

A new biphenyl lignan from *Camphora chartophylla*

XUE Junjuan¹, YE Guohua¹, LI Xueying¹, LI Bo^{1,2,3}, CUI Yulei⁴

1. Department of Traditional Chinese Medicine, Shandong College of Traditional Chinese Medicine, Yantai 264199, China

2. New Technology Research and Development Center of Traditional Chinese Medicine Production and Quality Control in Universities of Shandong Province, Yantai 264199, China

3. Collaborative Innovation Center for High quality Development of Genuine Medicinal Materials Industry in the Yellow River Basin, Yantai 264199, China

4. School of Medicine, Linyi University, Linyi 276000, China

Abstract: Objective To study the chemical composition of acetic ether part of *Camphora chartophylla*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel column chromatography (CC), Sephadex LH-20 CC, and semi-preparative high-performance liquid chromatography (HPLC). Their structures were elucidated by NMR, MS, and IR spectroscopy. All isolated compounds were subjected to the evaluation of cytotoxicity and antioxidant activity *in vitro* using MTT and DPPH methods. **Results** Ten compounds were isolated and identified as (1*S*,2*R*)-1-(4-(((1*R*,2*R*)-1,3-dihydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propan-2-yl)oxy)-3-methoxyphenyl)-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propane-1,3-diol (1), leptolepisol D (2), (+)-(8*R*,7'*S*,8'*R*)-9'-*O*-(*E*)-cinnamoyl-5,5'-dimethoxylariciresinol (3), (7*R*,8*S*)-3,5'-dimethoxy-4',7-epoxy-8,3'-neolignane-5,9,9'-triol (4), 2,6,2',6'-tetramethoxy-4,4'-bis(2,3-epoxy-1-hydroxypropyl)biphenyl (5), lyoniside (6), nudiposide (7), 2*S*-3-4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propane-1,2-diol (8), vomifoliol (9) and spathulenol (10). All compounds exhibited no significant inhibitory effect on cell viability and compounds 1, 2,

收稿日期: 2024-12-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (82204762); 山东省中医药科技发展计划项目 (2020M037) 山东省中医药高层次人才培养项目; 国家中医药管理局科技司-山东省卫生健康委员会共建中医药科技项目 (GZY-KJS-SD-2023-051)

作者简介: 薛俊娟 (1979—), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为天然药物化学。E-mail: 304132729@qq.com

5, and 7 exhibited certain antioxidant activity. **Conclusion** Compound 1 is a new compound named chartane A. All compounds are isolated from *C. chartophyll* for the first time and compounds 1, 2, 4, and 6—8 are isolated from the genus *Cinnamomum* for the first time. Compounds 1, 2, 5, and 7 exhibited antioxidant activities.

Key words: *Cinnamomum* Schaeff; *Camphora chartophylla* (H. W. Li) Y. Yang, Bing Liu & Zhi Yang; lignan; antioxidant; chartane A; nudiposide; vomifoliol; spathulenol

樟科 (Lauraceae) 樟属 *Cinnamomum* Schaeff 植物资源较为丰富, 全世界约有 250 余种, 主要分布于热带亚洲、热带美洲、澳大利亚等地区, 为常绿乔木或稀灌木^[1-2]。中国有 46 种樟属植物, 主要分布于云南、广西、广东、湖北和四川^[3]。该属植物药用历史悠久, 其根、树皮、叶作为传统中药或民族药物被多个古代书籍收载, 如《神农本草经》《伤寒论》《新修本草》^[4]。研究发现, 樟属植物大多富含挥发油和脂肪油^[5], 其主要成分为单萜^[6]、倍半萜^[7]、瑞诺烷类二萜^[8]、苯丙素类^[9]、甾体^[9]、小分子芳香性化合物^[10]及木脂素^[11]等。目前已从樟属植物中分离鉴定 252 种化学结构, 其中萜类是最常见的化学成分^[4,12-14]。现代药理学研究表明, 苯丙素类^[9]、黄酮类^[10]、萜类^[12]化合物是樟属植物中重要的活性成分, 具有抗菌^[5]、抗氧化^[15]、抗肿瘤^[16]、抗炎^[17]、降糖及抗糖尿病并发症活性^[18]、保护心血管^[10]等生物活性。

樟属植物坚叶樟 *Camphora chartophylla* (H. W. Li) Y. Yang, Bing Liu & Zhi Yang, 因其富含挥发油而广泛用于化妆品、农业、医药等领域, 具有较高的经济价值^[19]。坚叶樟作为傣族药, 以干燥心材入药, 可清火解毒、除风止痛、行气消胀, 常用于治疗脘腹胀痛、感冒头痛和风湿病肢体关节肿痛^[20]。然而目前关于坚叶樟的药效物质基础和药理作用机制的研究相对较少。徐有伟^[13]从坚叶樟乙醇提取物的石油醚萃取物和醋酸乙酯萃取物中分离得到多种结构类型的次生代谢产物。周明星^[21]研究发现倍半萜类化合物和联苯类化合物是新型 Nrf2 类激动剂, 具有预防砷 (III) 诱导的氧化损伤潜力。本课题对坚叶樟枝叶部位进行系统研究, 从中分离得到 10 个化合物 (图 1), 包括 1 个新的木脂素类化合物, (1*S*,2*R*)-1-(4-(((1*R*,2*R*)-1,3-dihydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) propan-2-yl)oxy)-3-methoxyphenyl)-2-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)propane-1,3-diol (1);

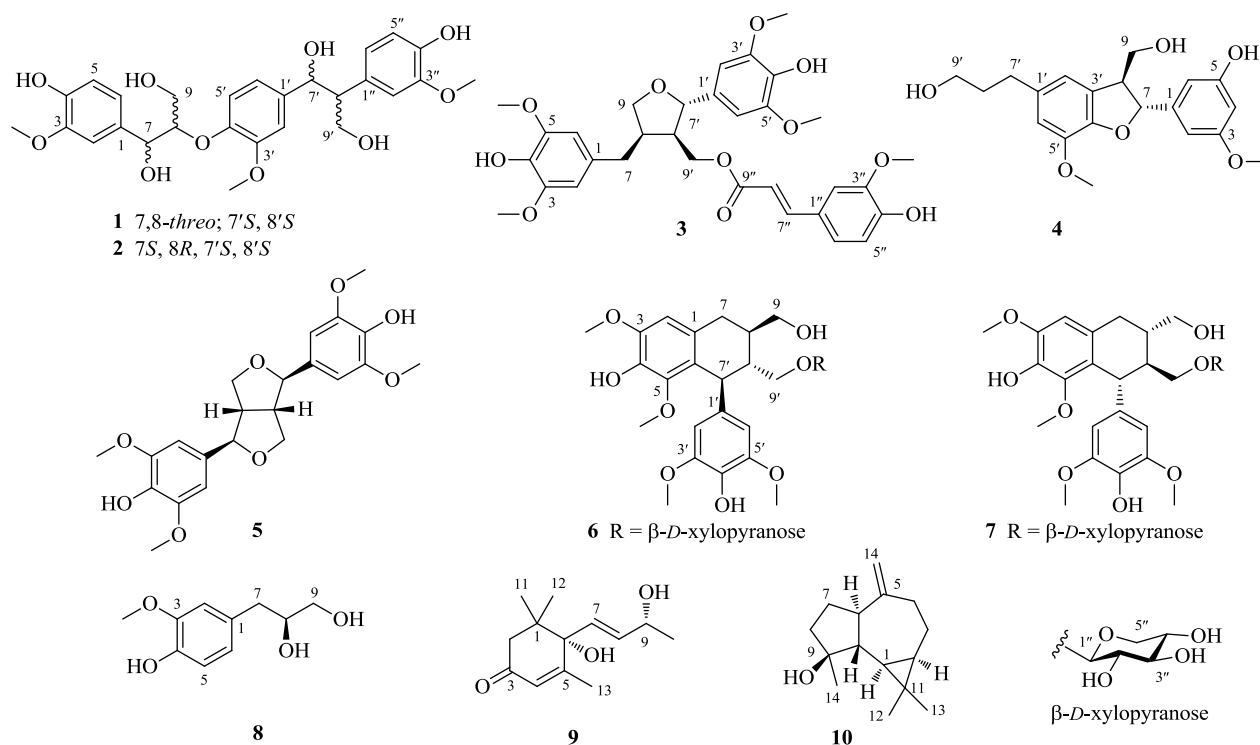


图 1 化合物 1~10 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—10

已知化合物分别鉴定为 leptolepisol D (2)、(+)-(8*R*,7'*S*,8'*R*)-9'-*O*-(*E*)-cinnamoyl-5,5'-dimethoxy-aricresinol (3)、(7*R*,8*S*)-3,5'-dimethoxy-4',7-epoxy-8,3'-neolignane-5,9,9'-triol (4)、2,6,2',6'-tetramethoxy-4,4'-bis(2,3-epoxy-1-hydroxypropyl)biphenyl (5)、南烛木糖苷 (lyoniside, 6)、裸柄吊钟花脂苷 (nudiposide, 7)、2*S*-3-4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propane-1,2-diol (8)、吐叶醇 (vomifolioside, 9) 和桉油烯醇 (spathulenol, 10)。化合物 1 为新化合物, 命名为坚木樟素 A; 化合物 1~10 为首次从坚叶樟中分离得到, 化合物 1、2、4、6~8 为首次从樟属中分离得到。抗氧化活性实验结果表明, 化合物 1、2、5 和 7 显示出一定的抗氧化活性。

1 仪器与材料

SolariX 7.0T 型傅里叶变换离子回旋共振质谱仪 (美国 Agilent 公司); Agilent 400/600MR DD2 型核磁共振波谱仪 (美国 Agilent 公司); Bruker AVANCE Néo Ascend 600 型核磁共振波谱仪 (瑞士 Bruker 公司); Agilent 1260 Infinity II 半制备型高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); NP7000C 半制备型高效液相色谱仪 (江苏汉邦科技有限公司); BSA224S-VW 型万分之一天平 (德国 Sartorius 公司); 甲醇、二氯甲烷、三氯甲烷、醋酸乙酯和 95% 乙醇 (分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司); 丙酮 (分析纯, 天津富宇精细化工有限公司); 正丁醇 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 甲醇、乙腈 (色谱纯, 国药集团化学试剂有限公司); MCI-gel 填料 (CHP20P 75~150 μm , 三菱化学); 葡聚糖凝胶填料 (Sephadex LH-20, GE Healthcare); 柱色谱硅胶填料 (200~300 目, 烟台江友硅胶有限公司); 薄层色谱硅胶板 (GF₂₅₄, 烟台江友硅胶有限公司)。维生素 C (广东恒健制药有限公司, 批号 201001); 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH, 福建领江生物科技有限公司, 批号 20211002); 地塞米松磷酸钠注射液 (济宁辰欣药业股份有限公司, 批号 2201272211); 小鼠单核巨噬细胞 RAW264.7、RAW264.7 细胞专用培养基 (武汉普诺赛公司); 脂多糖 (lipopolysaccharide, LPS, 美国西格玛公司); 噻唑蓝 (MTT, 美国西格玛公司); 胎牛血清 (美国海克隆公司); Multiskan FC 型酶标仪 [赛默飞世尔 (上海) 仪器有限公司]。

坚叶樟于 2021 年 8 月采集于中国科学院西双版纳热带植物园, 由山东中医药高等专科学校中药

系李雪莹教授鉴定为樟科樟属植物坚叶樟 *C. chartophylla* (H. W. Li) Y. Yang, Bing Liu & Zhi Yang 的枝叶, 样品标本 (2021-08-CC) 保藏于山东中医药大学高等专科学校中药系。

2 方法

2.1 提取与分离

将 7.0 kg 坚叶樟干燥枝叶粉碎, 室温下用 95% 乙醇连续浸泡提取 3 次, 每次 35 L, 每次 7 d。减压浓缩乙醇浸取液得浸膏 500.1 g, 将浸膏加水混悬, 依次用石油醚和醋酸乙酯萃取, 分别萃取 3 次, 减压浓缩得到醋酸乙酯萃取部位浸膏 187.2 g。醋酸乙酯部位浸膏经 MCI 凝胶柱色谱, 甲醇-水 (6:4→10:0) 梯度洗脱, 得到 4 个组分 Fr. 1~4。

组分 Fr. 1 (71.2 g) 经正相硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (100:1→1:1) 梯度洗脱得到 Fr. 1.A~1.E。Fr. 1.A (4.0 g) 经正相硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯-甲醇 (6:1:0→0:20:1) 梯度洗脱得到 9 个组分, Fr. 1.A.1~1.A.9。Fr. 1.A.9 (93.2 mg) 经半制备型液相色谱 (p-HPLC) 制备 (甲醇-水 58:42, 3 mL/min), 得到化合物 5 (26.9 mg, $t_R=23.0$ min)。Fr. 1.B (3.8 g) 经正相硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯-二氯甲烷-甲醇 (5:1:0:0→0:0:5:1) 梯度洗脱得到 3 个组分, Fr. 1.B.1~1.B.3。组分 Fr. 1.B.1 (1.0 g) 经正相硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱 (4:1:0→0:3:1) 得到 2 个组分, Fr. 1.B.1.A~1.B.1.B。Fr. 1.B.1.B (167.2 mg) 经 p-HPLC 色谱制备 (甲醇-水 60:40, 3 mL/min) 分离纯化, 得到化合物 9 (44.7 mg, $t_R=19.2$ min)。Fr. 1.B.2 (94.6 mg) 经 p-HPLC 色谱制备 (甲醇-水 60:40, 3 mL/min) 分离纯化, 得到化合物 4 (10.6 mg, $t_R=25.2$ min) 和 8 (10.9 mg, $t_R=28.1$ min)。Fr. 1.E (4.3 g) 经正相硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯-甲醇 (2:1:0→0:3:1) 梯度洗脱得到 7 个组分 Fr. 1.E.1~1.E.7。Fr. 1.E.5 (90.3 mg) 经 p-HPLC 色谱制备 (甲醇-水 30:70, 3 mL/min) 分离纯化, 得到化合物 1 (10.4 mg, $t_R=17.5$ min) 和 2 (10.8 mg, $t_R=20.0$ min)。Fr. 1.E.7 (100.3 mg) 经 Sephadex LH-20 凝胶色谱分离 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 和 p-HPLC 色谱制备 (甲醇-水 35:65, 3 mL/min) 分离纯化, 得到化合物 6 (10.3 mg, $t_R=22.1$ min) 和 7 (9.8 mg, $t_R=23.0$ min)。

Fr. 2 (5.0 g) 经正相硅胶柱色谱, 二氯甲

烷-甲醇(100:1→5:1)梯度洗脱得到 Fr. 2.A~2.H。Fr. 2.B(50.2 mg)经 Sephadex LH-20 凝胶色谱分离(二氯甲烷-甲醇 1:1)和 p-HPLC 色谱制备(甲醇-水 50:50, 3 mL/min)分离纯化,得到化合物 **10**(2.6 mg, $t_R=35.1$ min)。Fr. 2.E(1.0 g)经正相硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(4:1→1:3)梯度洗脱,得到 7 个组分 Fr. 2.E.1~2.E.7。Fr. 2.E.3(30.5 mg)经 p-HPLC 色谱制备(甲醇-水 70:30, 3 mL/min)分离纯化,得到化合物 **3**(7.6 mg, $t_R=25.1$ min)。

2.2 抗氧化活性评价

2.2.1 细胞毒性检测

本研究在检测化合物抗氧化能力前先检测化合物对小鼠 RAW264.7 细胞的毒性,以评价其是否存在深入研究的价值。选取化合物 **1**~**10**,精密称量,DMSO 溶解并定容,梯度稀释得到不同浓度的供试品溶液。以地塞米松磷酸钠(DEX, 5 $\mu\text{g/mL}$)为阳性对照药,LPS(0.1 $\mu\text{g/mL}$)为造模用药。RAW264.7 细胞用含 10%灭活胎牛血清的 DMEM 培养液(含双抗)在 37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温、5% CO_2 饱和湿度培养箱中培养,取对数生长期的细胞接种于 96 孔板,每孔 1×10^4 个细胞,培养 24 h 除去旧培养基。设置细胞对照组、给药组、空白组,细胞对照组加入 200 μL 培养基;给药组分别加入不同的供试品溶液,每个质量浓度组设置 3 个复孔;空白对照组为不含细胞的培养基组,给药完成后将 96 孔板置于 37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温、5% CO_2 饱和湿度培养箱中培养 24 h。24 h 后取出 96 孔板,每孔加入 10 μL 的 MTT 溶液,混匀后继续培养 4 h,酶标仪检测 490 nm 处吸光度(A)值,根据公式计算细胞存活率。

$$\text{细胞存活率} = (A_{\text{给药}} - A_{\text{空白}}) / (A_{\text{对照}} - A_{\text{空白}})$$

2.2.2 DPPH 自由基清除试验

DPPH 法是一种常用于评价天然产物抗氧化活性的方法,本研究以 DPPH 清除率为指标,依次对坚叶樟醋酸乙酯部位获得的 10 个化合物进行生物活性初筛。制备 0.1 mmol/L DPPH 溶液。取 100 μL DPPH,加入 100 μL 不同浓度的供试品溶液于 96 孔板中混合,每组 3 个复孔,室温避光保存 1 h 后,用酶标仪测定 510 nm 下反应液的 A 。设置不含药物的空白组和维生素 C 阳性对照组。根据公式计算自由基清除率,并计算其半数抑制浓度(median inhibition concentration, IC_{50})。

$$\text{DPPH 自由基清除活性} = 1 - (A_{\text{样品}} - A_{\text{空白}}) / A_{\text{对照}}$$

$A_{\text{样品}}$ 为 DPPH 自由基+样品的 A 值, $A_{\text{空白}}$ 为 DMSO+样品 A 值, $A_{\text{对照}}$ 为 DPPH 自由基+DMSO 的 A 值。

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末, $[\alpha]_D^{25} -50.5$ (c 0.1, MeOH), UV (MeOH) λ_{max} ($\log \epsilon$) 230 (4.22), 201(3.71) nm。根据 HR-ESI-MS $[\text{M}-\text{H}]^-$ m/z : 515.190 3 ($\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_{10}$, 计算值 515.192 3), 推测该化合物分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$ 。紫外光谱显示其在 230 nm 和 279 nm 处有最大吸收峰,表明化合物结构中存在共轭系统。红外光谱显示可能有苯环(1 602、1 517、1 454 cm^{-1})及羟基(3 102 cm^{-1})的存在。 ^1H -NMR 谱(表 1)显示化合物 **1** 拥有 9 个芳环质子信号 δ_{H} 6.95 (1H, s), 6.88 (1H, dd, $J = 8.0, 2.7$ Hz), 6.75 (1H, d, $J = 8.0$ Hz), 6.67 (1H, dd, $J = 8.0, 2.9$ Hz), 6.64 (1H, s), 6.63 (1H, d, $J = 8.0$ Hz), 6.60 (1H, s), 6.58 (1H, d, $J = 8.0$ Hz), 6.49 (1H, d, $J = 8.0$ Hz), 3 个连氧次甲基信号 δ_{H} 4.69 (1H, dd, $J = 7.5, 4.0$ Hz), 4.18 (1H, m), 4.84 (1H, t, $J = 4.6$ Hz), 2 个连氧亚甲基信号 δ_{H} 3.67, 3.56, 3.47, 3.19 (each 1H, m), 6 个羟基信号 δ_{H} 8.75 (1H, s), 8.54 (1H, s), 5.20 (1H, d, $J = 4.0$ Hz), 4.57 (1H, q, $J = 5.1$ Hz), 4.94 (1H, d, $J = 4.3$ Hz), 4.40 (1H, t, $J = 4.0$ Hz), 3 个甲氧基信号 δ_{H} 3.71 (3H, s), 3.62 (3H, s), 3.62 (3H, s), 1 个次甲基信号 δ_{H} 2.74 (1H, m)。 ^{13}C -NMR 结合 DEPT 和 HSQC 谱图显示化合物 **1** 有 27 个碳信号,包括 18 个苯基碳 δ_{C} 148.8, 146.9, 146.6, 146.5, 145.4, 144.6, 138.0, 132.9, 131.2, 121.8, 119.0, 118.4, 114.9, 114.6, 114.5, 113.9, 111.0, 109.0; 3 个连氧次甲基 δ_{C} 84.4, 72.2, 70.8; 2 个连氧亚甲基 δ_{C} 62.6, 60.0; 3 个甲氧基 δ_{C} 55.5, 55.4 $\times$ 2; 1 个次甲基 δ_{C} 55.0。

^1H - ^1H COSY 谱(图 2)显示, OH-7/H-7/H-8/H₂-9/OH-9 相关,表明 C-7 与 C-8、C-9 相连; OH-7'/H-7'/H-8'/H₂-9'/OH-9' 相关,表明 C-7' 与 C-8'、C-9' 相连。结合 HMBC 谱(图 2),连氧次甲基 H-7(δ_{H} 4.69)与 C-1、C-2、C-6 相关,芳环氢 H-5(δ_{H} 6.67)与 C-1、C-3 相关,芳环氢 H-2(δ_{H} 6.95)与 C-4、C-6 相关,芳环氢 H-2'(δ_{H} 6.64)与 C-4'、C-6' 相关,芳环氢 H-5'(δ_{H} 6.88)与 C-1'、C-3' 相关,连氧次甲基 H-8 与 C-4' 相关,以上信号组成了 2 个苯丙烷单元片段,且它们是通过 1 个氧原子相连。除以上结构外, H-8' 与 C-1''、C-2''、C-6'' 相关,表明 1 个苯环与 1 个苯丙烷单元片段通过 C-8'-C-1'' 键相连。至此,该化合

表 1 化合物 1 和 2 的 NMR 数据 (600/150 MHz, DMSO-*d*₆)
Table 1 NMR data of compounds 1 and 2 (600/150 MHz, DMSO-*d*₆)

碳位	1		2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1		132.9, C		133.3, C
2	6.95 (s)	110.9, CH	6.98 (s)	111.4, CH
3		146.9, C		146.9, C
4		145.4, C		145.4, C
5	6.67 (dd, $J = 8.0, 2.9$ Hz)	114.6, CH	6.67 (d, $J = 7.9$ Hz)	114.5, CH
6	6.75 (brd, $J = 8.0$ Hz)	119.0, CH	6.75 (d, $J = 7.9$ Hz)	119.4, CH
7	4.69 (dd, $J = 7.5, 4.0$ Hz)	70.8, CH	4.69 (t, $J = 3.7$ Hz)	71.6, CH
8	4.18 (m)	84.4, CH	4.21 (t, $J = 3.7$ Hz)	83.8, CH
9	3.56 (m), 3.19 (m)	60.0, CH ₂	3.58 (m), 3.51 (m)	59.9, CH ₂
1'		138.0, C		138.0, C
2'	6.64 (s)	111.0, CH	6.60 (s)	111.1, CH
3'		148.8, C		148.9, C
4'		146.6, C		146.3, C
5'	6.88 (dd, $J = 8.0, 2.7$ Hz)	114.9, CH	6.83 (d, $J = 7.7$ Hz)	115.1, CH
6'	6.63 (brd, $J = 8.0$ Hz)	118.4, CH	6.61 (d, $J = 7.7$ Hz)	118.4, CH
7'	4.84 (t, $J = 4.3$ Hz)	72.2, CH	4.82 (t, $J = 2.7$ Hz)	72.3, CH
8'	2.74 (m)	55.0, CH	2.73 (m)	55.0, CH
9'	3.67 (m), 3.47 (m)	62.6, CH ₂	3.65 (m), 3.45 (m)	62.6, CH ₂
1''		131.2, C		131.1, C
2''	6.60 (s)	113.9, CH	6.60 (s)	113.9, CH
3''	6.58 (d, $J = 8.0$ Hz)	114.6, CH	6.58 (d, $J = 8.0$ Hz)	114.6, CH
4''		144.6, C		144.6, C
5''		146.5, C		146.5, C
6''	6.49 (d, $J = 8.0$ Hz)	121.8, CH	6.48 (d, $J = 8.0$ Hz)	121.8, CH
3-OMe	3.71 (s)	55.5, CH ₃	3.73 (s)	55.5, CH ₃
4-OH	8.75 (s)		8.74 (s)	
7-OH	5.20 (d, $J = 4.0$ Hz)		5.25 (d, $J = 3.7$ Hz)	
9-OH	4.57 (q, $J = 5.2$ Hz)		4.52 (d, $J = 4.5$ Hz)	
3'-OMe	3.62 (s)	55.4, CH ₃	3.56 (s)	55.4, CH ₃
7'-OH	4.94 (d, $J = 4.3$ Hz)		4.92 (d, $J = 2.7$ Hz)	
9'-OH	4.40 (t, $J = 4.8$ Hz)		4.39 (t, $J = 2.7$ Hz)	
3''-OMe	3.62 (s)	55.4, CH ₃	3.62 (s)	55.4, CH ₃
4''-OH	8.54 (s)		8.54 (s)	

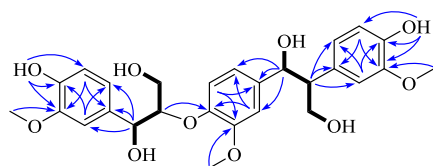


图 2 化合物 1 关键的 ¹H-¹H COSY 和 HMBC 相关图
Fig. 2 Key ¹H-¹H COSY and HMBC correlation of compound 1

物的平面结构得以确定, 与已知化合物 leptolepisol D (2)^[22]具有一致的平面结构。进一步通过分析其偶合常数发现它们在 H-7/H-8 的偶合常数上存在区别: 化合物 1 中 H-7/H-8 的偶合常数为 7.5 Hz, 而化合物 2 中 H-7/H-8 的偶合常数为 3.7 Hz, 表明 H-7/H-8 在化合物 1 中为苏式构型, 在化合物 2 中为赤式构型。化合物 1 其他位置的相对构型与化合物

2 保持一致。因此, 化合物 **1** 的相对构型由此确定。根据其比旋光和 ECD 曲线 (图 3) 分析, 化合物 **1** 的绝对构型为 7'S,8'S。经 Scifinder 检索可知, 化合物 **1** 为苯基取代的新木脂素, 命名为坚木樟素 A (chartane A)。

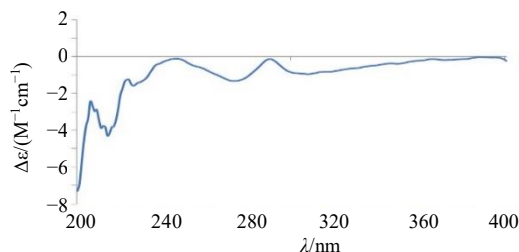


图 3 化合物 **1** 的 ECD 图
Fig. 3 ECD of compound **1**

化合物 **2**: 黄色粉末, $[\alpha]_D^{21} + 16.3$ (c 0.1, MeOH), UV(MeOH) $\lambda_{\max}$ ($\log \epsilon$) 279 (3.02), 225 (3.68) nm. ESI-MS m/z 539.2 $[M+Na]^+$, 推测该化合物分子式为 $C_{27}H_{32}O_{10}$ 。化合物 **2** 的 1H -和 ^{13}C -NMR (600/150 MHz, DMSO- d_6) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **2** 为 leptolepisol D。

化合物 **3**: 黄色油状物, EI-MS m/z 596.2 $[M]^+$, 推测该化合物分子式为 $C_{32}H_{36}O_{11}$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.50 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7''), 7.05 (1H, brd, $J = 8.1$ Hz, H-6''), 6.99 (1H, brs, H-2''), 6.92 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5''), 6.59 (2H, s, H-2', 6'), 6.41 (2H, s, H-2, 6), 6.22 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8''), 5.91 (1H, s, 4''-OH), 5.47, 5.41 (各 1H, s, 4, 4'-OH), 4.82 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7'), 4.52 (1H, dd, $J = 11.2, 6.6$ Hz, H-9'), 4.33 (1H, dd, $J = 11.2, 7.5$ Hz, H-9'a), 4.09 (1H, dd, $J = 8.2, 6.8$ Hz, H-9a), 3.94 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.88 (12H, s, 3,5,3',5'-OCH₃), 3.78 (1H, dd, $J = 8.2, 6.9$ Hz, H-9b), 2.90 (1H, dd, $J = 13.5, 4.8$ Hz, H-7b), 2.76 (1H, m, H-8), 2.65 (1H, m, H-8'), 2.56 (1H, dd, $J = 13.1, 11.0$ Hz, H-7a); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 167.2 (C-9''), 148.3 (C-4''), 147.2 (C-3', 5'), 147.2 (C-3, 5), 147.0 (C-3''), 145.6 (C-7''), 134.2 (C-4'), 133.7 (C-2), 133.4 (C-1'), 131.2 (C-1), 126.8 (C-1''), 123.1 (C-6''), 115.0 (C-5''), 114.9 (C-8''), 109.6 (C-2''), 105.4 (C-2, 6), 102.8 (C-2', 6'), 83.9 (C-7'), 72.9 (C-9), 62.9 (C-9'), 56.5 (3,5-OCH₃), 56.5 (3',5'-OCH₃), 56.1 (3''-OCH₃), 49.3 (C-8'), 42.9 (C-8), 34.0 (C-7)。以上波谱

数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **3** 为 (+)-(8*R*,7'*S*,8'*R*)-9'-*O*-(*E*)-cinnamoyl-5,5'-dimethoxy-ariciresinol。

化合物 **4**: 黄色粉末, ESI-MS m/z 383.1 $[M+Na]^+$, 推测该化合物分子式为 $C_{20}H_{24}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.32 (1H, s, OH-5), 6.88 (1H, s, H-2), 6.73 (2H, s, H-4, 6), 6.69 (1H, s, H-2'), 6.67 (1H, s, H-6'), 5.38 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7), 3.75 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.73 (3H, s, 3-OCH₃), 3.67 (1H, dd, $J = 10.7, 5.6$ Hz, H-9a), 3.59 (1H, dd, $J = 10.6, 6.9$ Hz, H-9b), 3.41 (2H, m, H-8'), 2.52 (1H, m, H-7'), 1.68 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 148.1 (C-3), 145.9 (C-5, 4'), 143.7 (C-5'), 135.4 (C-1'), 132.1 (C-1), 129.5 (C-3'), 119.1 (C-6), 116.9 (C-2'), 115.8 (C-4), 112.7 (C-6'), 110.7 (C-2), 87.4 (C-7), 63.4 (C-9), 60.6 (C-9'), 56.0 (3-OCH₃), 56.0 (5'-OCH₃), 53.7 (C-8), 35.2 (C-8'), 32.0 (C-7')。以上波谱数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **4** 为 (7*R*,8*S*)-3,5'-dimethoxy-4',7-epoxy-8,3'-neolignane-5,9,9'-triol。

化合物 **5**: 白色粉末, ESI-MS m/z 417.1 $[M-H]^-$, 推测该化合物分子式为 $C_{22}H_{26}O_8$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.59 (4H, s, H-3, 3', 5, 5'), 5.51 (2H, s, 7, 7'-OH), 4.73 (2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7, 7'), 4.29 (2H, m, H-9 β , 9' β), 3.91 (14H, s, 2,2',6,6'-OMe, H-9 α , 9' α), 3.10 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 147.3 (C-2, 2', 6, 6'), 134.4 (C-4, 4'), 132.2 (C-1, 1'), 102.8 (C-3, 3', 5, 5'), 86.2 (C-7, 7'), 72.0 (C-9, 9'), 56.5 (3, 3', 5, 5'-OMe), 54.5 (C-8, 8')。以上波谱数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **5** 为 2,6,2',6'-tetramethoxy-4,4'-bis(2,3-epoxy-1-hydroxypropyl) biphenyl。

化合物 **6**: 黄色油状物, ESI-MS m/z 575.2 $[M+Na]^+$, 推测该化合物分子式为 $C_{28}H_{38}O_{11}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.18 (1H, s, 4-OH), 8.00 (1H, s, H-4'), 6.53 (1H, s, H-6), 6.30 (2H, s, H-2',6'), 4.25 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-7''), 4.10 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 3.76 (3H, s, 3-OCH₃), 3.66 (1H, m, H-5''a), 3.63 (1H, m, H-9'a), 3.63 (6H, s, 3',5'-OCH₃), 3.49 (1H, m, H-9a), 3.34 (1H, m, H-9b), 3.26 (2H, m, H-4'', 9'b), 3.22 (3H, s, 5-OCH₃), 3.10 (1H, td, $J = 8.9, 5.0$ Hz, H-3''), 3.01 (2H, m, H-5''b, 2''), 2.62 (1H, dd, $J = 15.2, 3.8$ Hz, H-7a), 2.52 (1H, m, H-7b), 1.89 (1H, s, H-8''), 1.50 (1H, s, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.5

(C-3', 5'), 146.9 (C-3), 146.5 (C-5), 137.6 (C-1'), 137.3 (C-4), 133.3 (C-4'), 128.4 (C-1), 124.9 (C-6), 106.7 (C-2), 106.0 (C-2', 6'), 104.0 (C-1''), 76.8 (C-3''), 73.3 (C-2''), 69.6 (C-4''), 69.0 (C-9'), 65.8 (C-5''), 63.7 (C-9), 58.6 (5-OCH₃), 56.1 (3', 5'-OCH₃), 55.7 (3-OCH₃), 44.6 (C-8'), 41.0 (C-7'), 40.1 (C-8), 32.6 (C-7)。以上波谱数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **6** 为 lyoniside。

化合物 **7**: 黄色油状物, ESI-MS m/z 575.2 [M+Na]⁺, 推测该化合物分子式为 C₂₈H₃₈O₁₁。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.20 (1H, s, OH-4), 8.04 (1H, s, H-4'), 6.54 (1H, s, H-6), 6.28 (2H, s, H-2', 6'), 4.14 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-7''), 4.05 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-7''), 3.76 (3H, s, 3-OCH₃), 3.70 (1H, dd, J = 11.2, 5.3 Hz, H-5''a), 3.28 (2H, m, H-4'', 9'b), 3.22 (3H, s, 5-OCH₃), 3.07 (1H, m, H-3''), 2.99 (2H, m, H-5''b, 2''), 2.60 (1H, dd, J = 15.0, 4.1 Hz, H-7a), 2.52 (1H, m, H-7b), 1.92 (1H, m, H-8''), 1.52 (1H, s, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 147.5 (C-3', 5'), 146.9 (C-3), 146.4 (C-5), 137.6 (C-1'), 137.2 (C-4), 133.4 (C-4'), 128.4 (C-1), 124.8 (C-6), 106.6 (C-2), 105.9 (C-2', 6'), 103.8 (C-1''), 76.7 (C-3''), 73.3 (C-2''), 69.6 (C-4''), 69.5 (C-9'), 65.8 (C-5''), 63.9 (C-9), 58.8 (5-OCH₃), 56.0 (3', 5'-OCH₃), 55.7 (3-OCH₃), 44.5 (C-8'), 40.9 (C-7'), 40.1 (C-8), 32.4 (C-7)。以上波谱数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **7** 为 nudiposide。

化合物 **8**: 无色油状物, EI-MS m/z 198.1 [M]⁺, 推测该化合物分子式为 C₁₃H₂₀O₃。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.86 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-5'), 6.73 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.72 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 5.53 (1H, s, 4'-OH), 3.92 (1H, m, H-2), 3.89 (3H, s, OCH₃), 3.71 (1H, dd, J = 11.1, 3.0 Hz, H-1a), 3.53 (1H, dd, J = 11.1, 6.9 Hz, H-1b), 2.75 (1H, dd, J = 13.8, 5.1 Hz, H-3a), 2.68 (1H, dd, J = 13.8, 8.3 Hz, H-3b); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 146.8 (C-3'), 144.6 (C-4'), 129.5 (C-1'), 122.1 (C-6'), 114.7 (C-5'), 111.9 (C-2'), 73.2 (C-2), 66.2 (C-1), 56.1 (OCH₃), 39.6 (C-3)。以上波谱数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **8** 为 2*S*-3-4-hydroxy-3-methoxyphenyl) propane-1,2-diol。

化合物 **9**: 白色针状晶体 (甲醇), EI-MS m/z 206.1 [M - H₂O]⁺, 推测该化合物分子式为

C₁₃H₂₀O₃。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.89 (1H, brs, H-4), 5.84 (1H, dd, J = 15.7, 5.2 Hz, H-8), 5.77 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-7), 4.39 (1H, m, H-9), 2.43 (1H, d, J = 17.1 Hz, H-2a), 2.22 (1H, d, J = 17.1 Hz, H-2b), 1.88 (3H, brs, CH₃-13), 1.28 (3H, d, J = 6.4 Hz, CH₃-10), 1.07 (3H, H₃-11), 1.00 (3H, H₃-12); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 198.4 (C-3), 163.3 (C-5), 135.8 (C-8), 129.1 (C-4), 126.9 (C-7), 79.2 (C-6), 68.1 (C-9), 49.8 (C-2), 41.3 (C-1), 24.2 (C-10), 23.9 (C-11), 23.0 (C-12), 19.1 (C-13)。以上波谱数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **9** 为 vomifolio。

化合物 **10**: 无色油状物, EI-MS m/z 220.2 [M]⁺, 推测该化合物分子式为 C₁₅H₂₄O。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.69 (1H, brs, H-14a), 4.66 (1H, brs, H-14b), 2.42 (1H, dd, J = 13.3, 6.0 Hz, H-4b), 2.20 (1H, dd, J = 16.0, 10.3 Hz, H-6), 2.04 (1H, m, H-4a), 1.96 (1H, m, H-3b), 1.91 (1H, dd, J = 11.2, 6.4 Hz, H-7b), 1.77 (1H, dd, J = 11.3, 6.2 Hz, H-8b), 1.64 (1H, m, H-7a), 1.56 (1H, m, H-8a), 1.32 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-10), 1.28 (3H, s, H₃-15), 1.05, 1.04 (各 3H, s, 12, 13-CH₃), 0.98 (1H, m, H-3a), 0.71 (1H, dd, J = 16.3, 10.2 Hz, H-2), 0.47 (1H, t, J = 10.3 Hz, H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 153.6 (C-5), 106.4 (C-14), 81.1 (C-9), 54.4 (C-10), 53.6 (C-6), 41.9 (C-8), 39.0 (C-4), 30.0 (C-1), 28.8 (C-12), 27.6 (C-2), 26.9 (C-7), 26.3 (C-15), 24.9 (C-3), 20.4 (C-11), 16.5 (C-13)。以上波谱数据与文献报道一致^[29], 故鉴定化合物 **10** 为 spathuleno。

3.2 细胞毒性

10 个化合物 (25 μ mol/L) 的体外细胞毒性检测结果显示, 化合物 **1**~**10** 对小鼠巨噬细胞 RAW264.7 细胞活力没有明显的抑制作用, 表明化合物对小鼠巨噬细胞 RAW 264.7 无明显细胞毒性。

3.3 抗氧化活性

10 个化合物的抗氧化活性见表 2。结果表明, 化合物 **1**、**2**、**5** 和 **7** 显示出一定的抗氧化活性, 且化合物 **1**、**2** 随浓度增加有抗氧化活性增强的趋势, 化合物 **3**、**4**、**6** 和 **10** 抗氧化活性较弱, 化合物 **8** 和 **9** 无明显抗氧化活性。

4 讨论

本研究从坚叶樟枝叶部位 95%乙醇提取物中分离鉴定出 10 个化合物, 包括 8 个木脂素和 2 个

表 2 化合物的 DPPH 自由基清除活性 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)
Table 2 DPPH radicals scavenging activity of compound 1
($\bar{x} \pm s, n = 3$)

化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{g mL}^{-1}$)	化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{g mL}^{-1}$)
1	13.28 $\pm$ 1.13	6	40.14 $\pm$ 0.05
2	17.36 $\pm$ 2.91	7	13.52 $\pm$ 0.23
3	33.56 $\pm$ 1.33	8	>50
4	27.97 $\pm$ 0.82	9	>50
5	16.46 $\pm$ 0.31	10	22.53 $\pm$ 0.52
维生素 C	0.10 $\pm$ 0.43		

倍半萜。化合物 1~10 为首次从坚叶樟中分离获得的单体化合物, 化合物 1、2、4、6~8 为首次从樟属中分离得到。化合物 1、2、5 和 7 显示出一定的抗氧化活性。本研究对樟属植物坚叶樟的化学成分进行了系统的研究, 丰富了樟属植物的化学成分种类, 揭示了其化学成分潜在的抗氧化活性, 为发现其潜在的药理作用扩大坚叶樟的临床应用提供参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 郑维艳, 曾文豪, 唐一思, 等. 中国大陆北热带及亚热带地区樟科、壳斗科物种多样性及其生物地理格局分析 [J]. 生态学报, 2018, 38(24): 8676-8687.
- [2] Wen Y, Qin D W, Leng B, *et al.* The physiological cold tolerance of warm-climate plants is correlated with their latitudinal range limit [J]. *Biol Lett*, 2018, 14(8): 20180277.
- [3] Huang J F, Li L, van der Werff H, *et al.* Origins and evolution of cinnamon and camphor: A phylogenetic and historical biogeographical analysis of the *Cinnamomum* group (Lauraceae) [J]. *Mol Phylogenet Evol*, 2016, 96: 33-44.
- [4] 李雪, 马艳春, 赵婧含, 等. 肉桂的化学成分及药理作用研究进展. [J]. 药学研究, 2024, 43(10): 1015-1020.
- [5] Farias K S, Alves F M, Santos-Zanuncio V S, *et al.* Global distribution of the chemical constituents and antibacterial activity of essential oils in Lauraceae family: A review [J]. *S Afr N J Bot*, 2023, 155: 214-222.
- [6] 刘育辰, 杨叶昆, 李忠荣, 等. 两种方法提取苗药大果木姜子叶挥发油化学成分的比较研究 [J]. 贵阳中医学院学报, 2008, 30(2): 21-24.
- [7] Thantsin K, Zhang Q, Yang J, *et al.* Composition of semivolatile compounds of 10 *Cinnamomum* species from China and Myanmar [J]. *Nat Prod Res*, 2008, 22(7): 576-583.
- [8] Ngoc T, Ha D, Lee I S, *et al.* Two new diterpenes from the twigs of *Cinnamomum cassia* [J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92(10): 2058-2062.
- [9] Wei X L, Shu P H, Liu T T, *et al.* Steroids and phenylpropanoids with immunomodulatory activities from the stem barks of *Cinnamomum wilsonii* [J]. *Chin J Org Chem*, 2013, 33(6): 1273.
- [10] Das G, Gonçalves S, Basilio Heredia J, *et al.* Cardiovascular protective effect of cinnamon and its major bioactive constituents: An update [J]. *J Funct Foods*, 2022, 97: 105045.
- [11] 王智慧, 凌铁军, 张梁, 等. 樟树叶化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(6): 860-863.
- [12] 俞静怡, 胡文杰, 罗辉, 等. 不同化学型樟树中萜类成分及药理活性的研究进展 [J]. 中南药学, 2024, 22(8): 2108-2115.
- [13] 徐有伟. 坚叶樟化学成分研究. [D]. 济南: 山东中医药大学, 2016.
- [14] 何珊, 张雪丽, 王加婷, 等. 樟属植物化学成分研究进展 [J]. 药学研究, 2022, 41(9): 611-620.
- [15] 郑丽莹, 叶燕燕, 吴美婷, 等. 香樟叶总黄酮提取工艺优化及其抗氧化性研究 [J]. 中国野生植物资源, 2022, 41(7): 11-17.
- [16] Chen C Y, Chen C H, Wong C H, *et al.* Cytotoxic constituents of the stems of *Cinnamomum subavenium* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(1): 103-106.
- [17] Tung Y T, Chua M T, Wang S Y, *et al.* Anti-inflammation activities of essential oil and its constituents from indigenous cinnamon (*Cinnamomum osmophloeum*) twigs [J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(9): 3908-3913.
- [18] Zhao H L, Wu H Y, Duan M T, *et al.* Cinnamaldehyde improves metabolic functions in streptozotocin-induced diabetic mice by regulating gut microbiota [J]. *Drug Des Devel Ther*, 2021, 15: 2339-2355.
- [19] 程必强, 许勇, 喻学俭, 等. 黄樟素新资源: 坚叶樟的初步研究 [J]. 香料香精化妆品, 1988(4): 2-4.
- [20] 云南省食品药品监督管理局. 云南省中药材标准 (2005 年版第三册): 傣族药. [M] 昆明: 云南美术出版社: 55-56.
- [21] 周明星. 基于 Nrf2 信号通路的天然抗氧化剂研究 [D]. 济南: 山东大学, 2018.
- [22] Zhu J X, Ren J, Qin J J, *et al.* Phenylpropanoids and lignanoids from *Euonymus acanthocarpus* [J]. *Arch*

- Pharm Res*, 2012, 35(10): 1739-1747.
- [23] Kwon H C, Choi S U, Lee J O, *et al.* Two new lignans from *Lindera obtusiloba* blume [J]. *Arch Pharm Res*, 1999, 22(4): 417-422.
- [24] Li X, Luo J G, Wang X B, *et al.* Phenolics from *Leontopodium leontopodioides* inhibiting nitric oxide production [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(5): 883-887.
- [25] 王彦予, 张喆, 史浩男, 等. 北桑寄生醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. *中草药*, 2022, 53(4): 965-972.
- [26] 李殿明, 黄肖霄, 赵雷, 等. 山楂核化学成分的分离与鉴定 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2012, 29(11): 869-871.
- [27] Kikuzaki H, Hara S, Kawai Y, *et al.* Antioxidative phenylpropanoids from berries of *Pimenta dioica* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(7): 1307-1312.
- [28] Zhang Q Y, Zhao Y Y, Cheng T M, *et al.* A new triterpenoid from *Stelmatocrypton khasianum* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2000, 2(2): 81-86.
- [29] Iwabuchi H, Yoshikura M, Kamisako W. Studies on the sesquiterpenoids of *Panax ginseng* C.A. Meyer. iii [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(2): 509-510.

[责任编辑 王文倩]