素(elemicine)等麻醉镇痛有效成分,值得进一步研究开发。

总之,旱生小鱼仙草精油中活性抑菌成分含量高(53.68%),可以作为天然的防腐灭菌剂。其精油有浓烈的香味,同时也是芳香添加剂。因此,在食品、医药和化妆品行业;如生产食品香料、防腐添加剂,除菌油膏、抑菌中药和化妆品添加剂等方面均具有潜在开发利用的价值。

参考文献:

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志(第 66 卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1977.

[2] 林文群, 张清其. 石荠 挥发油的含量及其化学成分的研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 1998, 14(2): 70-74.

[3] 朱甘培, 冯 晰, 石晋丽. 紫花香薷挥发油化学成分研究[J]. 北京中医学院学报, 1992, 15(6): 57-59.

[4] Heller S R, Mioline G W A. EPA/NIH Mass Spectral Date Base, Vol. 1-4. [M]. Washington: U S Government Printing Office, 1978.

[5] Heller S R, Mioline G W A. EPA/NIH Mass Spectral Date Base, Supplementl [M]. Washington: U S Government Printing Office, 1980.

[6] 黑龙江大学英语辞书研究室编写组. 英汉科技大词库(二、四卷)[M]. 哈尔滨: 黑龙江人民出版社, 1987.

[7] 张少艾, 徐炳声. 长江三角洲石荠 属植物的精油成分及其与系统发育的关系[J]. 云南植物研究, 1989, 11(2): 187-192.

[8] 周荣汉. 药用植物化学分类学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.

[9] 周世良. 石荠 属的遗传分化和种间关系分析[J]. 植物分类学报, 1999, 37(1): 10-19.

[10] 糜留西, 吕爱华, 张丽红. 海州香薷精油成分研究[J]. 武汉植物学研究, 1993, 11(1): 94-96.

利用计算机对蓬莪术环氧酮和莪术环氧烷酮的两种结构表达式合理性的判定

蔡 阳[1], 欧阳荔[2*]

(1. 北京大学药学院应用药物研究所, 北京 100083; 2. 北京大学公共卫生学院 中心仪器室, 北京 100083)

莪术在亚洲国家特别是在中国和日本具有悠久的药用历史,它是姜科植物蓬莪术 *Curcuma phaeocaulis* Valeton、广西莪术 *C. kwangsiensis* S. G. Lee et C. F. Liang、温莪术 *C. wenyujin* Y. H. Chen et C. Ling,和日本屋久岛莪术 *C. aeruginosa* Roxb.(北京大学药学院楼之岑教授鉴定)的干燥根茎,具有行气破血,消积止痛[1]的功效,在日本被用于一个具有悠久药用历史胃药的主药。蓬莪术环氧酮[2]和莪术环氧烷酮[3]是莪术中的主要生理活性成分[4];由于它们具有富有反应性的环氧烷结构,被认为是莪术生物合成路线中最重要的中间体。蓬莪术环氧酮的结构曾被错误地定为 A 式[5],见图 1。并长时间地被广泛引用[6];我们根据莪术的生物合成路线和在这条生物合成路线中几个已知化合物的结构,推定蓬莪术环氧酮的结构是错误的;利用各种光谱和重原子定位的 X 线,修正了它的结构[2],和莪术环氧烷酮一样,它具有反-(4 甲基, 5 氢)-10*E*-烯-大根香叶烷类的结构;蓬莪术环氧酮和莪术环氧烷酮的结构式被传统地分别表示为 B 式和 C 式,见图 2。在发表上述结果时,我们根据直接的仔细观测分别将蓬莪术环氧酮和莪术环氧烷酮的结构式表示为 B-1 式和 C-1 式[2],见图 3,并认为 B-1 式和 C-1 式更符合上述 2 个化合物的实际结构。由于 B-1 式和 C-1 式违背了传统的大根香叶烷一反-(4 甲基, 5 氢)-10*E*-烯-环氧化合物结构式的表达方式,因而引起了广泛的争议,并一直没有能够得到广泛的承认和引用。

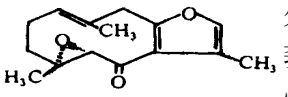
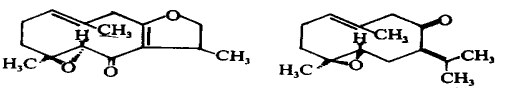
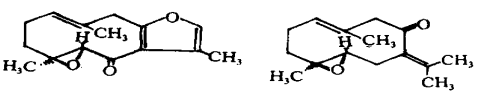


图 1 A 式: 蓬莪术环氧酮的错误结构式



B 式: 蓬莪术环氧酮 C 式: 莪术环氧烷酮

图 2 传统结构表达式



B-1 式: 蓬莪术环氧酮 C-1 式: 莪术环氧烷酮

图 3 在文献[2]中的结构表达式

基于上述理由和大根香叶烷中的环氧烷结构在

* 收稿日期: 2001-12-13

基金项目: 归国留学人员启动基金资助项目

作者简介: 蔡 阳, 北京人, 博士, 从事天然药物研究。E-mail: caiyang@bjmu.edu.cn

有机化学中的重要地位, 我们使用 Chemsketch4. 5 软件对引起争议的蓬莪术环氧酮和莪术环氧烷酮的几种结构表达式的合理性进行了判定。

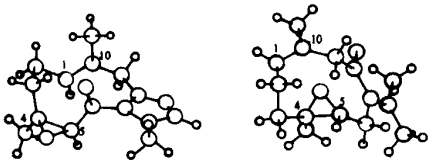
1 实验部分

1. 1 实验用计算机软件: Chemsketch 4. 5; 免费共享软件; 下载网址: http://chin.icm.ac.cn/structure/chemsk45.htm.

1. 2 3D 图像处理: 使用 Chemsketch 4. 5 软件分别将蓬莪术环氧酮的 B 式和 B-1 式以及莪术环氧烷酮的 C 式和 C-1 式绘制出各自的 2D 化学结构, 进行结构优化后显示其 3D 结构; 用鼠标旋转该 3D 结构至最佳角度; 分别得到蓬莪术环氧酮的 B 式和 B-1 式的 3D 图像—B 图像和 B-1 图像和莪术环氧烷酮 C 式和 C-1 式的 3D 图像—C 图像和 C-1 图像。

2 结果和讨论

2. 1 基于蓬莪术环氧酮的传统结构表达式—B 式所绘制其 2D 结构、结构优化并显示 3D 结构后所得的该 3D 图像—B 图像为顺-(4 甲基, 5 氢) -10*E*-烯-大根香叶烷类的结构, 不符合在文献[2] 中所确定的反-(4 甲基, 5 氢) -10*E*-烯类结构见图 4。



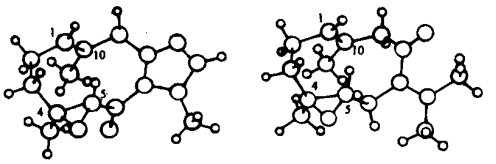
B 图像: 蓬莪术环氧酮 B 式 C 图像: 莪术环氧烷酮 C 式

图 **4** **3D** 图像

2. 2 基于莪术环氧烷酮的传统结构表达式-C 式所绘制其 2D 结构、结构优化并显示 3D 结构后所得的该 3D 图像-C 图像为顺-(4 甲基, 5 氢) -10*Z*-烯-大根香叶烷类的结构, 不符合在文献[2] 中所确定的反-(4 甲基, 5 氢) -10*E*-烯类结构见图 4。

2. 3 基于我们在文献[2] 的蓬莪术环氧酮的结构表达式—B-1 式所绘制其 2D 结构、结构优化并显示 3D结构后所得的该3D图像—B-1 图像为反-(4甲基, 5 氢) -10*E*-烯-大根香叶烷类的结构, 符合在文献[2] 中所确定的反-(4 甲基, 5 氢) -10*E*-烯类结构见图 5。

2. 4 基于我们在文献[2] 的莪术环氧烷酮的结构表达式—C-1 式所绘制其 2D 结构、结构优化并显示 3D 结构后所得的该 3D 图像—C-1 图像为反-(4 甲基, 5 氢) -10*E*-烯-大根香叶烷类的结构, 符合在文献[2] 中所确定的反-(4 甲基, 5 氢) -10*E*-烯类结构见图 5。



B-1 图像: 蓬莪术环氧酮 B-1 式 C-1 图像: 莪术环氧烷酮 C-1 式

图 **5** **3D** 图像

根据以上结论, 我们断定, 在文献[2] 所使用的蓬莪术环氧酮(B-1 式) 和莪术环氧烷酮(C-1 式) 的结构表达式是合理的; 而传统的结构表达式—B 式和 C 式是不合理的。这一结论也符合其它类似的(4 甲基, 5 氢) -10*E*-烯-大根香叶烷环氧化合物的结构表达式。

参考文献:

[1] 中国药典[S]. 2000 年版. (一部).

[2] Shibuya H, Hamamoto Y, Cai Y, *et al*. A reinvestigation of the structure of zederone, a furanogermacrone-type sesquiterpene from zedory [J]. Chem Pharm Bull, 1987, 35(2): 924-927.

[3] Yoshihara M, Shibuya H, Kitano E, *et al*. The absolute stereostructure of (4*S*, 5*S*)-(+)-germacrone 4, 5-epoxide from zedoariae rhizoma cultivated in Yakushima island [J]. Chem Pharm Bull, 1984, 32(5): 2059-2062.

[4] Watanabe K, Shibata M, Yano S, *et al*. Antiulcer activity of extracts and isolated compounds from zedoary (gajutsu) cultivated in Yakushima (Japan) [J]. Yakugaku Zasshi, 1986, 106(12): 1137-1142.

[5] Hikino H, Tori K, Horibe I, *et al*. Sesquiterpenoids. Part XXXVII. Absolute configuration and conformation of zederone a sesquiterpenoid of *curcuma zedoaria*, [J]. J Chem Soc (C), 1971, 688-691.

[6] 江苏新医学院. 中药大辞典(附编)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.

敬 告 读 者

《中草药》杂志编辑部尚存部分过刊合订本, 包括: 1974-1975 年, 1976 年, 1979 年, 1985 ~1994 年(80 元/年); 1995 ~1997 年(110 元/年); 1998 年(120 元); 1999 年(135 元); 2000 年(180 元); 1996 年增刊(50 元); 1997 年增刊(45 元); 1998 年增刊(55 元); 1999 年增刊(70 元); 2000 年增刊(70 元); 2001 年增刊(70 元)。欢迎来函来电订购, 电话: 022-27474913; 022-23006821(传真)。