云 南 植 物 研 究 3(2):173—180, 1981
Acta Botanica Yunnanica

伞形科中药的研究

Ⅲ、长前胡的新香豆素

孙汉董 林中文 钮芳娣 丁靖凯

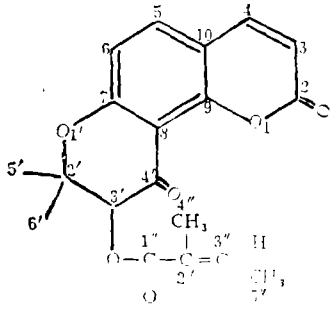
(中国科学院昆明植物研究所)

长前胡 (Peucedanum turgeniifolium Wolff) 为伞形科前胡属植物，药用全草，能宣散风热，祛痰镇咳，下气；治感冒，咳嗽，痰稠，头痛及胸闷等症[1]。其化学成分未见报道，为此我们对全草的化学成分进行了研究。

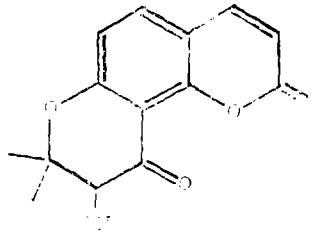
此次研究材料系四川成都中药材采购供应站提供。提取分离方法如下：将全草磨粉，用甲醇抽提，得绿褐色总抽出物约为6.5%，活性炭脱色至浅黄色，浓缩至小体积放置，析出大量白色细针晶，经鉴定为甘露醇，得率约1.2%。母液经中性氧化铝（层析用，上海市五四农场化学试剂厂出品）柱层析，依次用石油醚 (bp.30—60°C)，石油醚-乙醚 (95：0.5, 9：1, 8：2, 7：3, 5：5)，乙醚，乙酸乙脂洗脱，除分得已知化合物甘露醇 (D-mannitol) 外，还分得五个二氢邪蒿素型 (dihydroseselin type) 二氢吡喃香豆素 (dihydropyranocoumarins)。其中三个为新香豆素，命名为长前胡甲素 (turgeniifolin A) (Ⅰ)，长前胡乙素 (turgeniifolin B) (Ⅱ)，长前胡丙素 (turgeniifolin C) (Ⅲ)，另二个香豆素为顺式消旋凯尔内酯(±) -cis-khellactone(Ⅳ) 及反式消旋凯尔内酯 (±) -trans-khellactone (Ⅴ)。此二香豆素的旋光体前人已有报导，但消旋体为我们首次从植物中分得。

长前胡甲素 (Ⅰ)：从石油醚冲洗部分分离得化合物 (Ⅰ)，乙醇重结晶得白色针晶，mp. 198—201°C，在紫外光下呈灰蓝紫色萤光，得率约0.011%，易溶于乙醚、氯仿、丙酮、甲醇、乙醇，溶于石油醚，难溶于水。经元素分析，质谱测定 (m/e)：342 (M^+)，确定其分子式为$C_{19}H_{18}O_6$，元素分析：分析值 (%), C, 66.98, H, 5.26；计算值 (%), C, 66.66, H, 5.30。$[\alpha]_D^{18} \pm 0$。(C=0.5, $CHCl_3$)。UV λ_{max}^{EtOH}nm(logε)：323 (3.87)，298 (3.09)，255 (3.39)，215 (4.11)。与7-甲氧基香豆素的紫外光谱[3]非常相似。IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：1735, 1723, 1700, 1620, 1595, 1554, 1228, 1200, 1062说明有共轭酮基，酯基和芳环，无羟基存在。化合物 (Ⅰ) 的PMR谱中 ($CDCl_3$为溶剂，TMS为内标) 各δ值 (ppm) 如下：7.64 (d, J=9.5Hz) 和6.32 (d, J=9.5Hz) 以及7.58 (d, J=9Hz) 和6.89 (d, J=9Hz) 处的两对二重峰，它们分别是C_4-和C_3-质子以及芳环上两个邻位C_5和C_6质子的信号。由这些信号的δ值和J值，显然可见(Ⅰ)属典型的二氢吡喃香豆素[4]。δ6.23 (1H, qq, J=1, 7Hz) 和δ1.96—2.10 (6H,

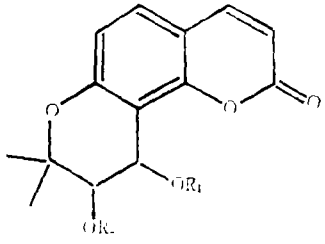
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

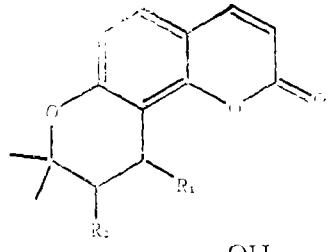


I



VI





(Ⅱ) $R_1=H$ $R_2=-C(=O)-CH_2-CH(CH_3)_2$

(Ⅲ) $R_2=H$ $R_2=-C(=O)-CH=C(CH_3)_2$

(Ⅳ) $R_1=R_2=H$ (顺式)

(Ⅴ) $R_1=R_2=H$ (反式)

(Ⅵ) $R_1=AC$ $R_2=-C(=O)-CH_2-CH(CH_3)_2$

(Ⅶ) $R_1=R_2=AC$ (顺式)

(Ⅸ) $R_1=R_3=AC$ (反式)

(Ⅳa) $R_1=R_2=$

(Ⅳb) $R_1=R_2=$

(Ⅴa) $R_1=$ $R_2=$

(Ⅴb) $R_1=$ $R_2=$

m, 2×$-CH_3$) 是烯键质子和烯碳上两个甲基质子的信号，说明(Ⅰ)含有一个当归酰基[4] (Angeloyloxy, $-O-C(=O)-C(CH_3)=C(H)CH_3$)。δ5.67 (1H, S) 的信号提示吡喃环中只有一个亚甲基质子 (>C—H)，δ1.61和1.43 (各3H, S) 为吡喃环中C_2'上的两个偕二甲基的信号。在通常的二氢吡喃香豆素中，C_2'上的偕二甲基信号大多在δ1.46左右[4]，而(Ⅰ)中C_2'上的偕二甲基中的一个向低场位移至δ1.61，这说明该甲基受到了吡喃环中有关官能团的去屏蔽效应。根据IR和PMR数据，可以推断在吡喃环上的

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

C_4'位有一个羰基（>C=O），而当归酰基应位于C_3'一位[4]。因此，该化合物的结构我们推断为（Ⅰ），为一新香豆素，我们命名为长前胡甲素。

长前胡甲素用1N KOH水溶液于水浴上加热皂化，从酸性物部分经氧化铝柱层析分得当归酸，经昇华得白色细针晶，mp.44—45℃，IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：2930，2860，1688，1670，1632，1283，1258，945。与文献所载Angelic acid的红外光谱完全一致[5]。从中性物部分得化合物（Ⅵ）。丙酮重结晶得棱柱状结晶，mp.232—235℃，$C_{14}H_{12}O_5$（M^+260），IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3480，1733，1713，1680，1615，1575，1200，1080，1068。示（Ⅵ）已无酯基，而存在有羟基，内酯和α、β-不饱和酮。PMR谱中（DMSO为溶剂，TMS为内标）δ值（ppm）：8.00（1H，d，J=9.5Hz，C_4-H），7.63（1H，d，J=9Hz C_5-H），6.85（1H，d，J=9Hz，C_6-H），6.27（1H，d，J=9.5Hz，C_3-H），3.74（1H，br s，C_3'-H），1.47和1.37（各3H，S，C_2'-2×-CH_3）。

此外我们参照前人对类似化合物的CMR谱的指定[6]，并结合采用偏共振去偶技术，对长前胡甲素各碳的化学位移进行了指定，从而进一步支持了上述结构的推论，其δ值（$CDCl_3$作溶剂，TMS为内标）指定如下（ppm）：160.0（C-2），113.9（C-3），143.3（C-4），135.1（C-5），114.9（C-6），159.6（C-7），114.0（C-8），154.7（C-9），113.1（C-10），82.4（C-2′），76.5（C-3′），184.5（C-4′），26.3和19.7（C-5′和C-6′），166.1（C-1″），126.9（C-2″），139.9（C-3″），20.5和16.0（C-4″和C-5″）。

长前胡乙素（Ⅱ）：从氧化铝柱层析的石油醚-乙醚（9：1）冲洗部分很易得到乙素和丙素的混晶，但该混晶经反复柱层析和采用分步结晶法均很难分开，最后经高压液相层析（条件：吸附剂，PARTISIL-10；洗脱剂，丙酮-石油醚=15：85（V/V）；流量，1毫升/分；压力，30公斤）将二者分开，分别得到了乙素和丙素纯品。

长前胡乙素（Ⅱ）用乙醚-石油醚结晶，得无色长针晶，mp.160—162℃。质谱测定其分子离子峰为：m/e 346（M^+），确定其分子式为$C_{19}H_{22}O_6$，元素分析：分析值（%），C65.86，H6.50；计算值（%），C65.88，H6.40 $[\alpha]_D^{18}\pm0°$（C=0.51，$CHCl_3$）UV λ_{max}^{EtOH}nm（logε）：326（4.43），258（3.75），246（3.75），216（4.47）。说明乙素为二氢邪蒿素型吡喃香豆素，IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3400，1740，1723，1708，1612，1370，1360，1292，1243，837。提示乙素中含有羟基，酯基和异丙基（$-C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$）。PMR谱中各质子的δ值（ppm）为：7.66（1H，d，J=10Hz，C_4-H），7.35（1H，d，J=9Hz，C_5-H），6.81（1H，d，J=9Hz，C_6-H），6.26（1H，d，J=10Hz，C_3-H），5.22（1H，d，J=4Hz，C_3'-H），5.03（1H，t，J=4Hz，C_4'-H；D_2O交换后呈d，J=4Hz），3.59（1H，d，J=4Hz，C_4'-OH，D_2O交换消失），2.14（2H，m，—CO—C$\underline{H}_2$—），1.88（1H，m，—CO—CH_2—C$\underline{H}$<），1.48和1.38（各3H，S，C_2'-2×-CH_3），0.97和0.90（各3H，S，$-CH\begin{matrix}C\underline{H}_3\\C\underline{H}_3\end{matrix}$）。常法乙酰化得乙酰化物（Ⅶ），乙醇结晶，mp.124—126℃，$C_{21}H_{24}O_7$元素分析：分析值（%），C，64.32；H，6.38。计算

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

值（%），C,64.93;H,6.23。PMR谱显示乙素（Ⅰ）中于δ5.03（1H, t, C_4'-H）质子信号向低场位移至δ6.23（1H, d, J=5Hz），δ3.59的C_4'-OH信号消失，于δ2.14处增加一个乙酰基信号，其它信号均与乙素相同。由上所述，清楚表明乙素中含有一个羟基和一个异戊酰氧基。

乙素用1N KOH水溶液水浴上加热皂化，从酸性物中经硅胶柱层析得具强烈臭味的微黄色液体。IR $\nu_{max}^{涂膜}cm^{-1}$:3000, 2950, 2920, 1705, 1640, 1405, 1295, 1210, 930。与Sadtler图谱中的标准 isovaleric acid 的红外光谱图完全一致[8]，故确定为异戊酸。从中性物部分得白色粒状结晶，薄层层析示为具蓝紫色萤光的二个化合物，Rf值与顺式消旋凯尔内酯（Ⅳ）和反式消旋凯尔内酯（Ⅴ）完全一致。该混晶经制备薄层层析分得顺式消旋凯尔内酯（Ⅳ）和反式消旋凯尔内酯（Ⅴ），以乙酸乙酯-正已烷结晶，得到mp.155—157°C无色柱状顺式消旋凯尔内酯（Ⅳ）结晶和mp.185—187°C的无色块状反式消旋凯尔内酯（Ⅴ）结晶，二者分别与从此植物分得的顺式消旋凯尔内酯，反式消旋凯尔内酯测混合熔点，不显示下降，红外光谱测定亦完全吻合。综合上述，长前胡乙素在C_3'和C_4'位具有一个羟基和一个异戊酰基。根据天然产二氢吡喃香豆素的一般规律，含氧官能团或分子量较大的官能团多位于C_3'位[9]，因此长前胡乙素的化学结构可推定为（Ⅰ），CMR谱的测定进一步肯定了乙素（Ⅰ）的结构，各碳的δ值指定为（ppm）：161.1（C_2），113.5（C_3），144.1（C_4），128.6（C_5），114.7（C_6），155.9（C_7），113.5（C_8），154.6（C_9），110.4（C_{10}），77.2（C_2'）73.9（C_3'），62.7（C_4'），24.0和23.9（C_5'和C_6'），172.0（C_1''），43.2（C_2''），24.3（C_3''），22.3和25.6（C_4''和C_5''）。

长前胡丙素（Ⅱ）；高压液相分离得的丙素，以乙醚-石油醚结晶，得mp.201—203°C的无色针晶，质谱测定其分子离子峰为：m/e 344（M^+），分子式为$C_{19}H_{20}O_6$，元素分析：分析值（%），C,66.70;H,5.69。计算值（%），C,66.27;H,5.85。$[\alpha]_D^{18}\pm0°$（C=0.23, $CHCl_3$）。IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$:3430, 1735, 1720, 1710, 1648, 1610, 1243, 1222, 1140, 835。提示丙素侧链的取代基部分中有亚异丙烯基（$C=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$，1648, 835$cm^{-1}$）而无异丙基存在。PMR谱中各质子的δ值（ppm）：7.65（1H, d, J=10Hz, C_4-H），7.35（1H, d, J=9Hz, C_5-H），6.82（1H, d, J=9Hz, C_6-H），6.25（1H, d, J=9Hz, C_3-H），5.61（1H, q, J=1Hz, $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=C<$），5.22（1H, d, J=4Hz, C_3-H），5.03（1H, t, J=4Hz, C_4-H, D_2O交换后呈二重峰，J=4Hz），3.59（1H, d, J=1Hz, C_4'-OH, D_2O交换消失），2.19和1.86（各3H, m, $-CH=C\begin{matrix}C\underline{H}_3\\C\underline{H}_3\end{matrix}$），1.48和1.37（各3H, S, C_2'-2×-CH_3）。由δ5.61的四重峰（J=1Hz）和δ2.19与1.86的两个甲基的多重峰可知，丙素为二氢吡喃香豆素的异戊烯酸酯（senecioate）[9]。

丙素用1N KOH水溶液皂化，从酸性物中经硅胶柱层析得到具强烈酸味的微黄色液体，IR $\nu_{max}^{涂膜}cm^{-1}$:3000, 2970.1694, 1646, 1375, 1340, 1255, 1173, 1980, 935, 855,

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

与Sadtler标准isovaleric acid的红外光谱图完全一致[10]，故确定为异戊烯酸。中性物部分与乙素一样，经制备薄层层析分得顺式消旋凯尔内酯和反式消旋凯尔内酯。根据以上数据我们推定长前胡丙素的化学结构式为（Ⅲ），经CMR测定，各个碳的δ值指定如下（ppm）：161.0（C_2），113.5（C_3），144.1（C_4），128.6（C_5），114.8（C_6），156.1（C_7），113.5（C_8），154.6（C_9），110.3（C_{10}），77.1（C_2'），72.9（C_3'），62.8（C_4'，）24.1和23.8（C_5'和C_6'），165.2（C_1''），115.4（C_2''），158.9（C_3''），20.4和27.4（C_4''和C_5''）。这些碳的δ值进一步证实了丙素（Ⅲ）的化学结构。

反式消旋凯尔内脂（Ⅴ）：从氧化铝柱层析乙醚洗脱部分经制备薄层层析分得化合物丁和化合物戊。化合物戊用乙醚-石油醚结晶，得无色粗针状结晶，mp.186—188°C，紫外光下呈蓝紫色萤光，易溶于氯仿、乙酸乙酯、丙酮、甲醇、乙醇，溶于乙醚，难溶于石油醚和水，$[\alpha]_D^{23}\pm 0°$（C=1.85，$CHCl_3$）。质谱测定，m/e 262（M^+），244，229，192，191，190，162，134，72，57。分子式为$C_{14}H_{14}O_5$，元素分析：分析值（%），C，64.66；H5.49。计算值（%），C，64.11；H，5.38。UV λ_{max}^{EtOH}nm（logε）：329（4.22），258（3.5），247（3.56），217（4.17）。IR $\nu_{max}^{石蜡油}cm^{-1}$：3420，3370，1698，1600，1564，1230，1118，838。PMR谱中其δ值（ppm）为：7.65（1H，d，J=9.5Hz，C_4-H），7.31（1H，d，J=8.5Hz，C_5-H），6.28（1H，d，J=8.5Hz，C_6-H），6.25（1H，d，J=9.5Hz，C_3-H），5.00（1H，dd，J=4.8Hz，C_3'-H），2.84（1H，d，J=4 Hz，C_3'-OH），1.53和1.31（各3H，s，C_2'-2×-CH_3）。以上均与文献所载Khellactone[7] PMR数据基本一致，唯不同的是化合物戊C_3'-OH和C_4'-OHδ值均比文献值（δ3.45和4.48）向高场位移约0.5ppm左右，这可能是由于C_3'-和C_4'-羟基取代基的立体构型不同所致。此化合物以常法乙酰化得乙酰化物（Ⅸ），乙酸乙酯结晶，得mp.173—174°C无色粒状结晶，$C_{18}H_{18}O_7$元素分析：分析值（%），C，62.50；H，5.30。计算值（%），C，62.42；H，5.24。IR $\nu_{max}^{KBr}Cm^{-1}$：1757，1730，1623，1609，1590，1491，1253，1230，1114，832。由以上数据我们推断化合物戊的结构为（Ⅴ）。

为证实上述推断，将化合物戊与已知（-）-trans-khellactone（mp.186—187°C）同时测定红外光谱，二者完全一致。由于化合物戊无旋光度，综合上述我们推定化合物戊为（+）-trans-khellactone（Ⅴa）和（-）-trans-khellactone（Ⅴb）的外消旋体即反式消旋凯尔内酯（Ⅴ）。CMR谱进一步证实了反式消旋凯尔内酯的结构，其δ值指定如下（ppm）：161.1（C_2），111.9（C_3），145.6（C_4），129.0（C_5），115.4（C_6），155.1（C_7），112.9（C_8），152.3（C_9），112.2（C_{10}），79.8（C_2'），74.9（C_3'），66.1（C_4'），25.2和21.5（C_5'和C_6'）。

顺式消旋凯尔内脂（Ⅳ）：制备薄层得到的化合物丁用乙醚-石油醚结晶，得无色针状结晶，mp.153—155°C，紫外光下呈蓝紫色萤光，易溶于氯仿、乙酸乙酯、丙酮、甲醇、乙醇，溶于乙醚，难溶于石油醚和水。$[\alpha]_D^{23}\pm 0°$（C=4.9，$CHCl_3$）。质谱测定，m/e：262（M^+），244，229，192，191，190，162，134，72，57。分子式为$C_{14}H_{14}O_5$，元素分析：分析值（%），C，63.76；H，5.77。计算值（%），C，64.11；H，5.38。UV λ_{max}^{EtOH}nm（logε）：326（3.98），256（3.39），242（3.52），217（3.14）。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3400，1728，1690，1605，1567，1490，1400，1243，1228，1115，848。PMR谱

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

中δ值（ppm）：7.65（1H，d，J=9.5Hz，C_4-H），7.32（1H，d，J=8.5Hz，C_5-H），6.78（1H，d，J=8.5Hz，C_8-H），6.24（1H，d，J=9.5Hz，C_3-H），5.24（1H，d，J=4Hz，C_4'-H），4.25（1H，br s，C_4'-OH），3.87（1H，t，J=4Hz，C_3'-H），3.42（1H，d，J=4Hz，C_3'-OH），1.46和1.41（各3H，s，C_2' 2×-CH_3）。丁素常法乙酰化得二乙酰化物（Ⅶ），乙醇重结晶得无色针晶，mp.164—165°C，$C_{18}H_{18}O_7$，元素分析：分析值（%），C，62.66；H，5.54。计算值（%），C，62.42；H，5.24。IR $\nu_{max}^{石蜡油}$ cm^{-1}：1750，1720，1613，1492，1215，1235，1220，1127，849。以上与Khellactone[7]及反式消旋凯尔内酯十分相似，因此化合物丁和反式消旋凯尔内酯应具有同样的结构式，但考虑到化合物丁和反式消旋凯尔内酯来源于同一种植物，也无旋光性，而反式消旋凯尔内酯已定为（±）-trans-khellactone，故我们初步将化合物丁定为（+）-cis-khellactone（Ⅳa）和（-）-cis-khellactone（Ⅳb）的外消旋体（±）-cis-khellactone（Ⅳ）。CMR谱的测定结果，顺式消旋凯尔内酯的结构得到进一步证实，其δ值指定如下（ppm）：162.5（C_2），111.9（C_3），145.1（C_4），129.0（C_5），115.2（C_6），156.9（C_7），112.8（C_8），152.4（C_9），111.8（C_{10}），79.4（C_2'），71.7（C_3'），60.9（C_4'），25.8和21.2（C_5'和C_6'）。

D-甘露醇：甲醇溶液中析出的白色针晶，以乙醇结晶，mp.166°C，$C_6H_{14}O_6$，元素分析：分析值（%），C，39.41；H，7.74。计算值（%），C，39.56；H，7.75。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3250，1463，1090，1055，1026，932。与Sadtler图谱中的标准D-mannitol红外光谱图完全一致[2]。

本研究采用IR-450型分光光度计测定红外光谱；UV-210A型仪测定紫外光谱；WH-90型波谱仪测定核磁共振谱，PMR均以$CDCl_3$为溶剂，TMS为内标；CMR谱（Ⅰ）和（Ⅱ）以$CDCl_3$为溶剂，（Ⅳ）和（Ⅴ）以$CDCl_3$+MeOH溶液作溶剂，均以TMS为内标，高压液相层析仪为PYE-LCMz。

致谢：对日本大阪药科大学小泽 贡教授的指导并代为测定反式消旋凯尔内酯和（-）-trans-khellactone的混合熔点，红外光谱比较图，乙素和丙素的质谱，表示深切的谢意。另外，对本室物理分析组测定各项光谱，在此一并致谢。

参 考 文 献

〔1〕 四川中医中药研究所，1960：四川中药志，卷2：1089。

〔2〕 The Sadtler standard Infrared Spectra NO 992-B.

〔3〕 Willetle, R. E., and Soine, T. O., 1962: Coumarins I Isolation, purification, and structure determination of pteryxin and suksdorfin, Journal of pharmaceutical Sciences, 51：149—156.

〔4〕 Steck, W. and Mazurex, M., 1972: Indentification of Natural Coumarins by NMR spectroscopy, Lloydia, 35（4）：418—430.

〔5〕 Japan perfumery and Flavouring Association, 1973: spectal Atlas of Terpenes and the Related compound, 6

〔6〕 George, C. Levy, 1976: Topics in carbon-13 NMR Spectroscopy, Vol 2：110—118.

〔7〕 Hata, K. Kozawa, M. and Ikeshiro, Y., 1967: New coumarins isolated from the Roots of Angelica anomala Lall. and Angelica cartilaginomarginata (MAKINO) NAKAI (UMBELLIFERAE)，药学杂志，87（9）：1118—1124.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

〔8〕 Sadtler standard Infrared spectra No 1835.
〔9〕 Steck, W. and Mazurex, M., 1972: Identification of Natural coumarins by NMR spectroscopy, Lloydia, 35 (4):418—430.
〔10〕 Sadtler standard Infrared spectra No 17386 and No 14629.

A STUDY OF THE CHINESE DRUGS OF UMBELLIFERAE

Ⅰ. NEW COUMARINS OF PEUCEDANUM TURGENIIFOLIUM WOLFF

Sun Han-dong Lin Zhong-wen Niu Fand-di Ding Jing-kai

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

ABSTRACT

The total plant of *Peucedanum turgeniifolium* Wolff were extracted with methanol and the extract was chromatographed over alumina. Five dihydroseselin type coumarins were obtained. The structure of three new coumarins of them, respectively named turgeniifolin A (Ⅰ), turgeniifolin B (Ⅱ), turgeniifoselin C (Ⅲ), were determined by chemical and spectroscopic data (UV, IR, MS, PMR and CMR).

Turgeniifolin A (Ⅰ), $C_{19}H_{18}O_6$, mp. 198—201°C, $[\alpha]_D^{18} \pm 0°$ ($CHCl_3$). The structure of (Ⅰ) was elucidated as 3′-angeloyloxy-4′-carbonyl-3′, 4′-dihydroseselin. CMR data of (Ⅰ) at δ (ppm): 160.0 (C_2), 113.9 (C_3), 143.3 (C_4), 135.1 (C_5), 114.9 (C_6), 159.6 (C_7), 114.0 (C_8), 154.7 (C_9), 113.1 (C_{10}), 82.4 (C_2'), 76.5 (C_3'), 184.5 (C_4'), 26.3 and 19.7 (C_5' and C_6'), 166.1 (C_1''), 126.9 (C_2''), 139.9 (C_3''), 20.5 and 16.0 (C_4'' and C_5'').

Turgeniifolin B (Ⅱ), $C_{19}H_{22}O_6$, mp. 160-162°C, $[\alpha]_D^{18} \pm 0°$ ($CHCl_3$). The structure of (Ⅱ) was elucidated as 3′-isovaleryloxy-4′-hydroxy-dihydroseselin. CMR data of (Ⅱ) at δ (ppm): 161.1 (C_2), 113.5 (C_3), 144.1 (C_4), 128.6 (C_5), 114.7 (C_6), 155.9 (C_7), 113.5 (C_8), 154.6 (C_9), 110.4 (C_{10}), 77.2 (C_2'), 73.9 (C_3'), 62.7 (C_4'), 24.0 and 23.9 (C_5' and C_6'), 172.0 (C_1''), 43.2 (C_2'') 24.30 (C_3''), 22.3 and 25.6 (C_4'' and C_5'').

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Turgeniifolin C (Ⅲ), $C_{19}H_{20}O_6$ mp. 201—203°C $[\alpha]_D^{18} \pm 0°$ ($CHCl_3$). The structure of (Ⅲ) was elucidated as 3′-senecioyloxy-4′-hydroxy-dihydroseselin. CMR data of (Ⅲ) at δ (ppm): 161.0 (C_2), 113.5 (C_3), 144.1 (C_4), 128.6 (C_5), 114.8 (C_6), 156.1 (C_7), 113.5 (C_8), 154.6 (C_9), 110.3 (C_{10}), 77.1 (C_2'), 72.9 (C_3'), 62.8 (C_4'), 24.1 and 23.8 (C_5' and C_6'), 165.2 (C_1''), 115.4 (C_2''), 158.9 (C_3''), 20.4 and 27.4 (C_4'' and C_5'').

The other two coumarins, (±)-cis-khellactone (Ⅳ) and (±)-trans-khellactone (Ⅴ), are found for the first time in nature.

(±)-cis-khellactone (Ⅳ), $C_{14}H_{14}O_5$, mp. 153-155°C, $[\alpha]_D^{23} \pm 0°$ ($CHCl_3$). CMR data of (Ⅳ) at (ppm): 162.5 (C_2), 111.9 (C_3), 145.1 (C_4), 129.0 (C_5), 115.2 (C_6), 156.9 (C_7), 112.8 (C_8), 152.4 (C_9), 111.8 (C_{10}), 79.4 (C_2'), 71.7 (C_3'), 60.9 (C_4'), 25.8 and 21.2 (C_5' and C_6').

(±)-trans-khellactone (Ⅴ), $C_{14}H_{14}O_5$, mp. 186—188°C $[\alpha]_D^{23} \pm 0°$ ($CHCl_3$). CMR data of (Ⅴ) at (ppm): 161.1 (C_2), 111.9 (C_3), 145.6 (C_4), 129.0 (C_5), 115.4 (C_6), 155.1 (C_7), 112.9 (C_8), 152.3 (C_9), 112.2 (C_{10}), 79.8 (C_2'), 74.9 (C_3'), 66.1 (C_4'), 25.2 and 21.5 (C_5' and C_6').

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net