

## MINOR FUROCUMARINS OF THE PEYCEDANINE GROUP OF ROOT OF RESIN *Peucedanum ruthenicum*

Gultakin Gasimova\*

Ganja State University, Ganja, Azerbaijan

### МИНОРНЫЕ ФУРОКУМАРИНЫ ГРУППЫ ПЕЙЦЕДАНИНА СМОЛЫ КОРНЕЙ *Peucedanum ruthenicum*

Гюльтакин Гасимова (Гянджинский Государственный Университет, Гянджа, Азербайджан)

**Abstract.** In addition to isoimperatorine ( $C_{16}H_{14}O_4$ , m.p. 108-109°C), peucedanin ( $C_{15}H_{14}O_4$ , m.p. 109-110°C) and ostrutin ( $C_{19}H_{22}O_3$ , m.p. 117-118°C) from the resin roots of the *Peucedanum ruthenicum* Bieb., collected in the phase of mass flowering at the Yasamal pass of the Shemkir-Gadabay route of the Republic of Azerbaijan, were isolated three new furocoumarins. Using a rechromatography method, a mixture of the substances of the mother liquor, isoimperatorin, peysedanin, ostruthin, peyseruten and peyserutenin and separated three new furocoumarins peyserutenon ( $C_{15}H_{12}O_4$ , m.p. 176-178°C), peyserutenol ( $C_{15}H_{14}O_5$ , m.p. 159-161,5°C) and peysedinol ( $C_{15}H_{12}O_4$ , m.p. 141-142°C), the structures of which are established on the basis of  $^1H$  NMR spectra.

**Резюме.** Кроме изоимператорина ( $C_{16}H_{14}O_4$ , т.пл. 108-109°C), пейседанина ( $C_{15}H_{14}O_4$ , т.пл. 109-110°C) и острутина ( $C_{19}H_{22}O_3$ , т.пл. 117-118°C) из смолы корней *Peucedanum ruthenicum* Vieb., собранных в фазе массового цветения на перевале Ясамал трассы Шемкир-Гедабек Азербайджанской Республики выделили три новых фурукумарины. Методом рехроматографии смесь веществ маточных растворов, изоимператорина, пейседанина, острутина, пейсерутена и пейсерутенина и в промежуточных фракций выделили три новых фурукумарина названные пейсерутеноном ( $C_{15}H_{12}O_4$ , т.пл. 176-178°C), пейсерутенолом ( $C_{15}H_{14}O_5$ , т.пл. 159-161,5°C) и пейцединолом ( $C_{15}H_{12}O_4$ , т.пл. 141-142°C), структуры которых установлены на основании данных  $^1H$  ЯМР-спектров.

**Keywords:** *Peucedanum ruthenicum*, peucedanin, peuceruthenin, peuceruthenin,  $^1H$  NMR spectra.

**Ключевые слова:** *Peucedanum ruthenicum*, пейседанин, пейсерутен, пейсерутенин,  $^1H$  ЯМР-спектры.

\*Гюльтакин Гасимова, Гянджинский Государственный Университет, Гянджа, Азербайджан, e-mail: [qasimova\\_gultakin@mail.ru](mailto:qasimova_gultakin@mail.ru)

**Received:** 18 August 2020;

**Accepted:** 19 November 2020;

**Published:** 16 December 2020.

### 1. Введение

Методом рехроматографии смесь веществ полученных объединением маточных растворов кумарин производных изоимператорина, пейседанина, острутина, пейсерутена и пейсерутенина и промежуточных фракций выделены три новых фурукумарина группы пейседанина, названные нами пейсерутеноном (1.  $C_{15}H_{12}O_4$ , т.пл. 176-178°C), пейсерутенолом (2.  $C_{15}H_{14}O_5$ , т.пл. 159-161,5°C) и пейцединолом (3.  $C_{15}H_{12}O_4$ , т.пл. 141-142°C).

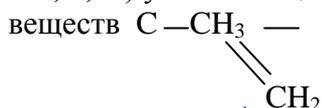
Структура новых фурукумаринов пейсерутенона, пейсерутенола и пейцеинола установлена путем визуального сопоставительного-сравнения данных

$^1\text{H}$  ЯМР-спектров с таковыми структурно близких модельных фурукумаринов пейседанина, пейцерутена, пейцерутенина и др. (Perelson & Sheinker, 1975; Kasumova & Serkerov, 2011, 2013). Сопоставив теоретические аспекты биосинтеза кумаринов в растениях мы пришли к заключению о возможном обнаружении в маточных растворах и промежуточных фракциях фурукумаринов ранее не выделенных из данного растительного материала.

Исходя из этих соображений мы хроматографировали смесь веществ, полученную после объединения маточных растворов и промежуточных фракций и выделили три новых фурукумарина пейседаниновой группы, названные пейцерутеноном (1), пейцерутенолом (2) и пейцединолом (3).

Пейцерутенон (1)  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , т.пл. 176-176,5 °С: В ИК-спектре имеет полосы СО-группы  $\delta$ -лактонного цикла ( $1740\text{ см}^{-1}$ ) и двойные связи ароматической системы, ( $1645, 1610\text{ см}^{-1}$ ) интенсивная полоса обнаруживаемая спектром при  $896\text{ см}^{-1}$ , указывает на присутствие в молекуле метиленовой двойной связи.

В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР исследуемого фурукумарина найден сигнал винилметилной группы (3H, 3C, 2,20) и протонов метиленовой двойной связи (2H, 1C, 5,32) указывающие на наличие в структуре



группировки, характерного структурного фрагменте для фоселона (Duh *et al.*, 1992; Sajjadi *et al.*, 2012). Трехпротонный синглет при 4,20 м.д. характерен для метокси-группы.

Однопротонные сигналы обнаруженные при 6,42 (1H д., J=9,60 Гц, 3H), 7,98 (1H, д., J=9,60 Гц, H-4) 7,84 (1H, С.) и 7,63 (1H,С) характеризуют вещества как фурукумарин, группы пейседанина. Пейцерутенол (2)  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , т.пл. 141-142°С. ИК-спектр имеет полосы  $\delta$ -лактонного цикла ( $1718\text{ см}^{-1}$ ), двойных связей ароматической системы ( $1639, 1620\text{ см}^{-1}$ ) и гидроксильной группы ( $3270\text{ см}^{-1}$ ). Однопротонные сигналы в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре исследуемого фурукумарина при 6,38 (1H, д. J=9,60 Гц) 8,10 м.д. (1H, д. J=9,60 Гц) относятся к протоном при С-3 и С-4, соответственно. Сигналы протонов при С-5 и С-8.

**Таблица 1.** Данные  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров пейцерутенона (1), пейцерутенола (2) и пейцединола (3)

С атом	$\delta_{\text{H}}$ , DMSO- $d_6$ , м.д., J/Hz Bruker 300 MHz		
	Пейцерутенон (1)	Пейцерутенол (2)	Пейцединола (3)
1	-	-	-
2	-	-	-
3	6,42 (1H, д., J=9,60)	6,38 (1H,д.,J=9,60)	6,29 (1H, д., J=10,00)
4	7,98 (1H, д., J=9,60)	8,10 (1H, д., J=9,60)	7,80 (1H, д., J=10,00)
5	7,84 (1H, С)	7,75 (1H, С)	7,76 (1H, С)
6	-	-	-
7	-	-	-
8	7,63 (1H, С)	7,43 (1H, С)	7,35 (1H, С)
9	-	-	-

10	-	-	-
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ 2\text{-C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	-	1,78 (6H, HC)	-
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ 2\text{-C} - \text{CH}_3 \end{array}$	-	-	3,15 (1H, C) 1,30 (6H, g, J=7,00)
3'-OMe	4,20 (3H, C)	3,90 (3H, C)	-
5'-CH <sub>3</sub>	2,20 (3H, C)	-	-
6'=CH <sub>2</sub>	5,32 (2H, HC)	-	-

В <sup>1</sup>НЯМР-спектре пейцерутонола проявляются в виде однопротонных синглетов при 7,75 (1H,C) и 7,43 м.д. (1H, C), соответственно (таблица 1).

Обнаруживаемые <sup>1</sup>Н ЯМР-спектром сигналы с площадью 6H при 1.78 м.д. принадлежат двум метильным группам изопропильной группы. Отсутствие в спектре мультиплекс характерного для метинового протона (в области 3,20-2,15 м.д.) с одной стороны и присутствие полосы гидроксильной группы в ИК-спектре, с другой наводит на мысль, что OH-группа находится при изопропильной группе.

Пейцединол (3) C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, т.пл. 145-147°C ИК-спектре имеются полосы поглощения гидроксильной группы (3410 см<sup>-1</sup>), СО-группы δ-лактонного цикла (1735 см<sup>-1</sup>) и двойных связей ароматической системы (1673, 1620 см<sup>-1</sup>).

В <sup>1</sup>Н ЯМР-спектре пейцединола обнаружены сигналы метильных групп при одном и том же углеродном атоме (6H, д. J=7,0 Гц) и СН-группы (1H, м.) принадлежащие изопропильной группе (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СН-. Четыре однопротонные сигналы при 6,29 (1H, д. J=10,00 Гц), 7,80 (1H, д. J=10,0 Гц), 7,76 (1H, C) и 7,35 (1H, C) соответственно, принадлежат протонам Н-3, Н-4, Н-5 и Н-8. Следовательно OH-группа в молекуле пейцединола может находиться только при С-3'.

Таким образом, на основании данных, полученных путем сравнительной интерпретации <sup>1</sup>Н ЯМР-спектров с литературными (Gasimova & Serkerov, 2015; Perelson & Sheinker, 1975; Kasumova & Serkerov, 2011, 2013; Serkerov, 2005) установлено строение пейцерутонона, пейцерутонола и пейцединола как 1, 2, 3.

## 2. Экспериментальная часть

ИК-спектры снимали на спектрометре Varian 640 IR, в вазелиновом масле, спектры ЯМР-<sup>1</sup>Н-на спектрометре Bruker 300 с резонансной частотой 300 МГц. Растворитель DMSO-d<sub>6</sub>. Внутренний стандарт-ТМС. Химические сдвиги даны по δ-шкале. Индивидуальность выделенных соединений определяли на пластинках Silufol-UV 254, температуру плавления на столике Voetiusa.

После выделения кумарин производных (изоимператорина, пейцеданина, острутина, пейцерутонола и пейцерутонина) маточные растворы и промежуточные фракции объединяли и сушили на сухой водяной бане. 3,52 г смолы растворяли 40 мл хлороформа и рехроматографировали на колонке, заполненной окисью алюминия (нейтральная, III-IV степени активности по Брокману, h=30, d=2,50 см). Объем каждой фракции 50 мл.

Хроматографическую колонку элюировали гексаном (20 фракций), смесью гексана и бензола в соотношении 1:1 (10 фракций), 1:3 (7 фракций), 1:5 (4 фракций) и бензолом (10 фракций) смесью бензола и хлороформа 2:3 (5 фракций), 1:4 (4 фракций) и хлороформом.

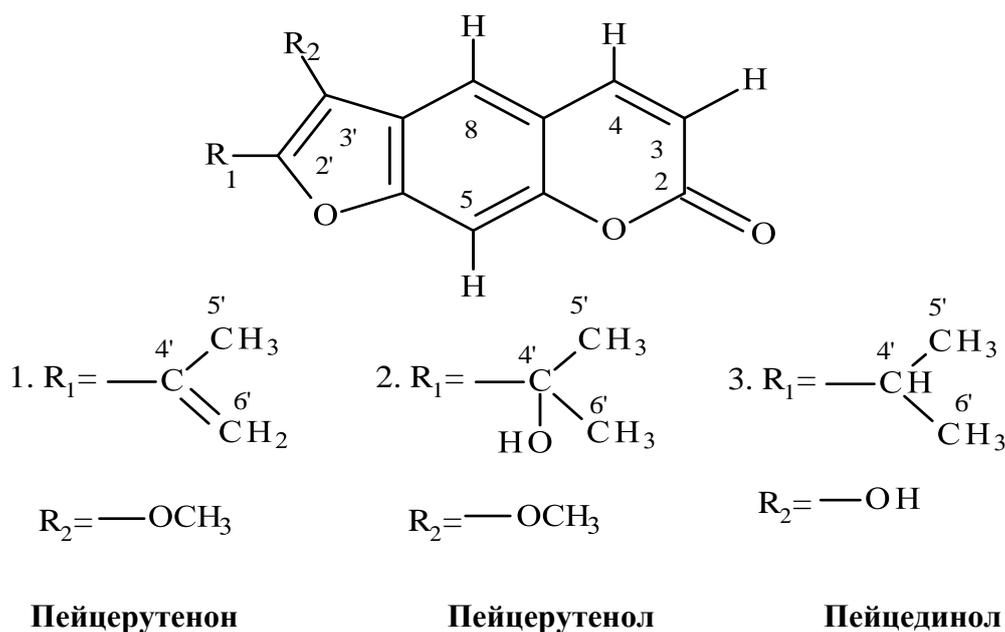
Из фракций 2-4, элюируемый смесью гексан-бензол в соотношении 1:1 выделили дополнительное количество изоимператорина.

Фракций 5-7, элюируемые смесью гексан-бензол в соотношении 1:1 содержали пейцеданин и пейцерутен.

Далее, хроматографическую колонку элюировали бензолом, а фракций отбирали по 20 мл. Таким образом, получили 65 фракций. Фракций содержащие одинаковые пятна объединяли (контроль производили методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol-UV 254).

### 3. Заключение

Сгруппировав фракции по содержанию одинаковых пятен получены 3 вещества:  $C_{15}H_{12}O_4$ , т.пл. 176-176,5 °С (1, 0,042 г),  $C_{15}H_{12}O_4$ , т.пл. 145-147 °С (2, 0,034 г) и  $C_{15}H_{12}O_4$ , т.пл. 176-176,5 °С (3, 0,015 г), названные, соответственно, пейцерутеноном, пейцерутенолом и пейцединолом.



### Литература

- Duh, C.Y., Wang, S.K., Wu, Y.C. (1992) Cytotoxic pirano-coumarins from roots of *Peucedanum japonicum*. *Phytochemistry*, 32, 1829.
- Gasimova, G.K., Serkerov, S.V. (2015). Investigation of the Coumarin Derivatives of Aerial Parts of *Peucedanum ruthenicum*. *Proceedings of ANAS, Biological and medical sciences*, 70, 16-20 (in Azerbaijani).

- Kasumova, G.K., Serkerov, S.V. (2011). A new natural metoxyfurocoumarin from *Heracleum pastinacifolium*. *Chemistry of Natural Compounds*, 47(3), 358-359.
- Kasumova, G.K., Serkerov, S.V. (2013). A new esterified furocoumarin from *Heracleum pastinacifolium*, *Chemistry of Natural Compounds*, 48(6), 955-956.
- Perelson, M.E., Sheinker, Yu.N., Savina A.A. (1975). *Spectra and structure of coumarins, chromones and xanthonones*. Moscow, 232 p. (in Russian)
- Sajjadi, S.E., Shokoohinia, Y., Hemmati, S. (2012), Isolation and identification of furanocoumarins and a phenylpropanoid from the acetone extract and identification of volatile constituents from the essential oil of *Peucedanum pastinacifolium*. *Chemistry of Natural Compounds*, 4, 598-600.
- Serkerov, S.V. (2005). *Terpenoids and phenol derivatives of plant of the families Asteraceae and Apiaceae*. CBS Polygraphic Production, 312 p. Baku (in Azerbaijani).
- Tocata, M.S., Okuyama, S. (1990). Structures of angular pyranocoumarins of the root of *Peucedanum praeruptorum*. *Planta Medica*, 56, 307.