

NEUE ACETYLENVERBINDUNGEN AUS *FELICIA FILIFOLIA**^{*}

FERDINAND BOHLMANN und ULRICH FRITZ

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany

(Eingegangen am 8 Januar 1979)

Key Word Index—*Felicia filifolia*; *F. erigeroides*; Astereae; Compositae; new furanoacetylenes.

Die bisherige Untersuchung von Vertretern der südafrikanischen Gattung *Felicia* hat gezeigt, daß nur eine Gruppe Acetylenverbindungen enthält [1], während andere Arten, die zu den stärker abgeleiteten gehören [2], keine derartigen Verbindungen enthalten. Die Untersuchung der oberirdischen Teile von *F. filifolia* (Vent.) Burtt. Davy ergibt neben den bereits bekannten Verbindungen 1, 2 und 3-7 zwei neue Alkohole, denen nach den spektroskopischen Daten (s. Tabelle 1) die Strukturen 8 und 9 zukommen. Bei 8 erkennt man an den Signalen bei 7.35, 6.33 und 6.20, daß ein α -substituiertes Furan vorliegen muß. Die *cis*-Konfiguration der 2,3-Doppelbindung folgt eindeutig aus der beobachteten Kopplungskonstanten, während die Gruppierung $\text{C}\equiv\text{C}$

$\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$ aus der Lage und der Aufspaltung des Signals bei 3.75 zu erkennen ist. Analog folgt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 9 die *cis*-konfigurierte 2,3-Doppelbindung, während die hier vorliegende Konjugation sowohl aus den UV- als auch aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu entnehmen ist. Zweifellos ist 9 das Cyclisierungsprodukt von 7, während 8 durch Isomerisierung aus 9 hervorgegangen sein muß (s. Schema). Aus einer *Diplopappus*-Art

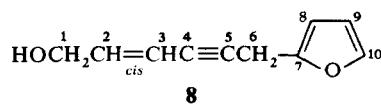
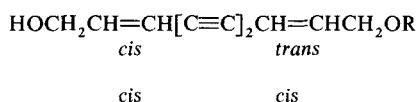
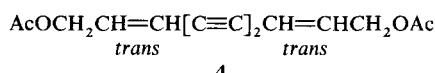
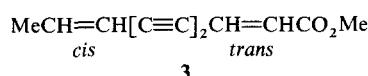
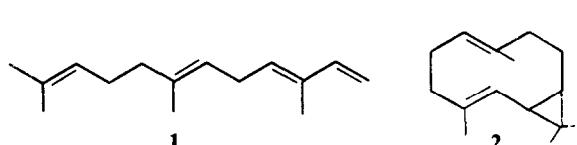
Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 8 und 9 (270 MHz, TMS als innerer Standard)

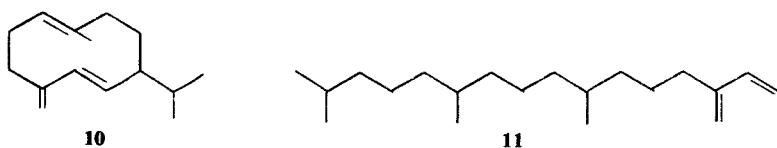
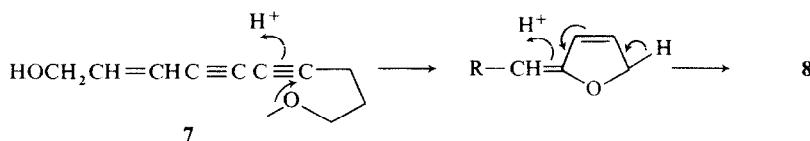
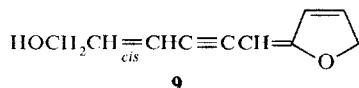
	8 (CDCl_3)	9 (CDCl_3)	C_6D_6
1-H	<i>dd</i> 4.41	<i>d(br)</i> 4.43	<i>d(br)</i> 4.47
2-H	<i>dt</i> 6.08	<i>dt</i> 6.01	<i>dt</i> 5.79
3-H	<i>dtt</i> 5.62	<i>d(br)</i> 5.80	<i>d(br)</i> 5.74
6-H	<i>d(br)</i> 3.75	<i>s(br)</i> 4.72	<i>ddd</i> 4.71
8-H	<i>dt</i> 6.20	<i>dt(br)</i> 6.51	<i>ddt</i> 5.45
9-H	<i>dd</i> 6.33	<i>dt</i> 6.24	<i>dt</i> 5.55
10-H	<i>d(br)</i> 7.35	<i>dd</i> 5.12	<i>dd</i> 4.34

$J(\text{Hz})$: bei 8: 1,2 = 6; 1,3 = 1; 2,3 = 10; 3,6 = 1; 8,9 = 3; 8,10 = 1; 9,10 = 2; bei 9: 1,2 = 6.5; 2,3 = 11; 3,6 = 2; 6,8 = 1; 8,9 = 6; 8,10 = 2; 9,10 = 2.

(= Aster?) haben wir das *trans*-Isomere des 9 entsprechenden Aldehyds isoliert [3]. Die Wurzeln enthalten neben 4 auch Matricariaester (3).

Die oberirdischen Teile von *F. erigeroides* DC. enthalten dagegen wiederum keine Acetylenverbindungen. Neben Germacren D (10) und Neophytadien (11) isoliert man in kleiner Menge ein nicht identifiziertes Triterpen-Gemisch, während die Wurzeln keine definierten Verbindungen ergeben haben.





EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether-Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte durch SC (Si gel, Akt.-St. II) und DC (Si gel GF 254). 45 g Wurzeln von *F. filifolia* (Herbar Nr. 77/79) ergaben 9 mg 3 und 4 mg 4, während 65 g oberirdische Teile 18 mg 1, 18 mg 2, 40 mg 4, 14 mg 8 (Ether-Petrol 1:3), 7 mg 9 (Ether-Petrol 1:3), 3 mg 6, 2 mg 5 und 8 mg 7 lieferten. 60 g oberirdische Teile von *F. erigeroides* (Herbar Nr. 77/175) ergaben 5 mg 10, 7 mg 11 und 10 mg nicht identifizierte Triterpene, während aus 30 g Wurzeln keine definierten Verbindungen isoliert wurden.

2-[6-Hydroxy-hex-4c-en-2-in-1-yl]-furan (8). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : OH 3630; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2240. MS: M^+ m/e 162.068 (24 %) (ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ 162.068); $-\text{H}_2\text{O}$ 144 (16); --Furan' 94 (96);

- CHO 133 (38); 133 - H₂O 115 (38); 81 (100).

2-[6-Hydroxy-hex-4c-en-2-in ylidien]-2,5-dihydrofuran (**9**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : OH 3630; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2180; $\text{C}=\text{C}$ OR 1640; MS: M^+ *m/e* 162.068 (37 %) (ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ 162.068); $-\text{H}_2$ 160 (37); 160 $- \text{CHO}$ 131 (28);  81 (100); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 319.

Anerkennung—Frau Dr. O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal, danken wir für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
 2. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1318.
 3. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1969) *Chem. Ber.* **102**, 1679.