

[Chem. Pharm. Bull.]
34(3)1015—1022(1986)

Chemische und Chemotaxonomische Untersuchungen der Pterophyten. LXII.¹⁾
Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von
***Arachniodes maximowiczii* OHWI**

NOBUTOSHI TANAKA,^a HIDEO SAKAI,^a TAKAO MURAKAMI,^{*,a}
YASUHISA SAIKI,^b CHIU-MING CHEN^c
und YOICHI IITAKA^d

*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Science University of Tokyo,^a Funakawara-machi, Shinjuku-ku,
Tokyo 162, Japan, Department of Pharmaceutical Sciences, Kobe Gakuin University,^b
Arise, Igawatanimachi, Nishi-ku, Kobe 673, Japan, Department of Chemistry,
National Tsing Hua University,^c Kuang Fu Road, Hsinchu, Taiwan,
China and Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of
Tokyo,^d Hongo, Tokyo 113, Japan*

(Eingegangen am 29. Juli, 1985)

Two new *ent*-rosane type norditerpenes, *ar*-maximic acid (I) and *ar*-maximol (II), were isolated from the fronds of *Arachniodes maximowiczii* OHWI, and were shown to have the structures of 2-hydroxy-19-nor-*ent*-rosa-1,3,5(10),15(16)-tetraene 18-oic acid (I) and 2,18-dihydroxy-19-nor-*ent*-rosa-1,3,5(10), 15(16)-tetraene (II) by chemical, spectroscopic and X-ray crystallographic methods. In addition, six glycosides of acyclic terpenes were isolated, and their structures were elucidated as 3(*S*)-linalool *O*- β -D-glucopyranoside (III), 3(*S*)-linalool *O*- β -D-(6'-*O*- β -L-fucopyranosyl)glucopyranoside (IV), 13-hydroxygeranylinalool 13-*O*- β -D-(6'-*O*- β -L-fucopyranosyl)glucopyranoside (V), 13-hydroxygeranylinalool 3,13-*O*- β -D-diglucopyranoside (VI), 13-methoxygeranylinalool *O*- β -D-glucopyranoside (VII) and 15-methoxy-3,7,11,15-tetramethylhexadeca-1,6(*E*),10(*E*),13(*E*)-tetraene *O*- β -D-glucopyranoside (VIII), mainly by spectroscopic methods. Compounds VII and VIII, obtained as an inseparable mixture may be artefacts. Maltol and maltol β -D-glucoside were also isolated.

Keywords—*Arachniodes maximowiczii*; *ent*-rosane-type norditerpene; acyclic monoterpene glycoside; acyclic diterpene glycoside; Aspidiaceae; fern; chemotaxonomy; X-ray analysis; ¹³C-NMR

Im Rahmen unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen der Gattung *Arachniodes* (Aspidiaceae) wurden in den oberirdischen Teilen von *A. standishii* OHWI (jap. Name: Ryomenshida),²⁾ *A. nigrospinosa* (CHING) CHING (jap. Name: Inuryomenshida),³⁾ *A. festina* (HANCE) CHING (jap. Name: Taiwanryomenshida)³⁾ und *A. mutica* OHWI (jap. Name: Sinobukaguma)³⁾ Ryomenin (ein Sesquiterpen der Tetrahydroacenaphten-Reihe) und Phenylbut(oder Phenylpent)-2-en-1-on-Derivate sowie ihre entsprechenden Chromanon-Derivate nachgewiesen. Jetzt wurden aus den oberirdischen Teilen von *A. maximowiczii* OHWI (jap. Name: Nantaishida) zwei neue Norditerpene der Rosan-Reihe, die wir als *ar*-Maximsäure (I) und *ar*-Maximol (II) bezeichneten, und sechs Glykoside der acyclischen Terpene [3(*S*)-Linalool *O*- β -D-glucopyranosid (III),⁴⁾ 3(*S*)-Linalool *O*- β -D-(6'-*O*- β -L-Fucopyranosyl)glucopyranosid (IV), 13-Hydroxygeranylinalool 13-*O*- β -D-(6'-*O*- β -L-Fucopyranosyl)glucopyranosid (V) und 13-Hydroxygeranylinalool 3,13-*O*- β -D-Diglucopyranosid (VI), 13-Methoxygeranylinalool 3-*O*- β -D-Glucopyranosid (VII) und 15-Methoxy-3,7,11,15-tetramethylhexadeca-1,6(*E*),10(*E*),13(*E*)-tetraen-3-ol 3-*O*- β -D-Glucopyranosid] isoliert und identifiziert. Ferner wurden Maltol⁵⁾ (IX) und Maltol β -D-Glucopyranosid (X)⁶⁾ isoliert. In dieser Mitteilung soll die Strukturaufklärung dieser Terpene berichtet werden.

ar-Maximsäure (I), $C_{19}H_{24}O_3$, kristallisierte in Form farbloser Nadeln vom Schmp. $213^\circ C$ und der optischen Drehung $[\alpha]_D^{22} + 121^\circ$ ($c=0.7$, MeOH). Das Infrarot (IR)-Spektrum zeigt die Bande bei 3400 cm^{-1} für die Hydroxygruppe, bei $3300\text{--}2500$ und 1680 cm^{-1} für die konjugierte Carboxylgruppe sowie bei 1610 cm^{-1} für den Benzolring. Bei der Behandlung mit CH_2N_2 ergab I einen Methylestermethylether. Im 1H -NMR-Spektrum (CD_3OD) von I treten die Signale für die meta-ständigen aromatischen Protonen bei $\delta 7.06$ und 6.92 (je 1H, d, $J=3$ Hz), sowie die für die Vinylprotonen bei $\delta 5.80$ (1H, dd, $J=19$ und 10 Hz), 4.92 (1H, dd, $J=19$ und 2 Hz) und 4.84 (1H, dd, $J=10$ und 2 Hz) auf. Dementsprechend im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale für die Carboxyl- [$\delta 172.0$ (s)], Phenyl- [$\delta 155.6$ (s), 151.5 (s), 133.3 (s), 128.2 (s), 116.2 (d) und 115.6 (d)] und Vinyl-C-Atome [$\delta 151.9$ (d) und 109.4 (t)], sonst jedoch kein sp^2 -C-Signal. Demnach wurden 5 Doppelbindungsäquivalente ermittelt. Des weiteren kann die Anwesenheit von zwei tertiären Methylgruppen [$\delta 23.2$ (q) und 21.5 (q)] nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse sprechen für ein tricyclisches Norditerpen des Rosantyps mit dem aromatisierten A-Ring, an dem sich die Hydroxyl- und Carboxylgruppe in 2- und 4-Stellung befinden. Zur Sicherung der Konstitution und Ermittlung der absoluten Konfiguration wurde mit dem *p*-Bromophenacyl-ester (XII) eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Abb. 2 zeigt die perspektivische Anordnung von XII. [Kristallographische Daten: $C_{27}H_{29}O_4Br$, Mol.-Gew. 497, Kristallisiert aus $CHCl_3$ -MeOH- H_2O in farblosen monoclinischen Kristallen, Raumgruppe $P2_1$; Zelldimensionen $a=20.737$ (10), $b=8.191$ (5), $c=7.065$ (4) Å, $z=2$, Dichte (berechnet) = 1.375 g/cm^{-3}] Es handelt sich bei *ar*-Maximsäure um 2-Hydroxy-19-nor-*ent*-rosa-1,3,5(10),15(16)-tetraen-18-carbonsäure (I).

ar-Maximol (II), $C_{19}H_{26}O_2$, fiel als farbloser Sirup der optischen Drehung $[\alpha]_D^{22} + 70^\circ$ ($c=2.6$, MeOH) an. Im 1H -NMR-Spektrum treten die Signale der zwei aromatischen meta-ständigen Protonen, der Vinylgruppe und der zwei tertiären Methylgruppen wie im Falle von I auf. Der Unterschied in demjenigen von II gegenüber I ist das Vorhandensein eines Singulets (2H) bei $\delta 4.44$, das den Hydroxymethylenprotonen zugeordnet werden kann. Dementsprechend wird im ^{13}C -NMR-Spektrum das Signal ($\delta 62.9$, t) des Hydroxymethylen-C-Atoms anstelle des Signals des Carboxyl-C-Atoms von I registriert. $LiAlH_4$ -Reduktion des Methylesters (XI) von I ergab II. Also handelt es sich bei *ar*-Maximol um 2,18-Dihydroxy-19-nor-*ent*-rosa-1,3,5(10),15(16)-tetraen(II).

III, $C_{16}H_{28}O_6$, stellte farbloses Öl der optischen Drehung $[\alpha]_D^{22} - 160^\circ$ ($c=4.0$, MeOH)

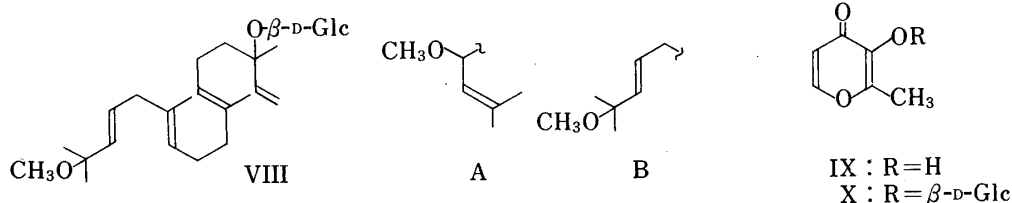
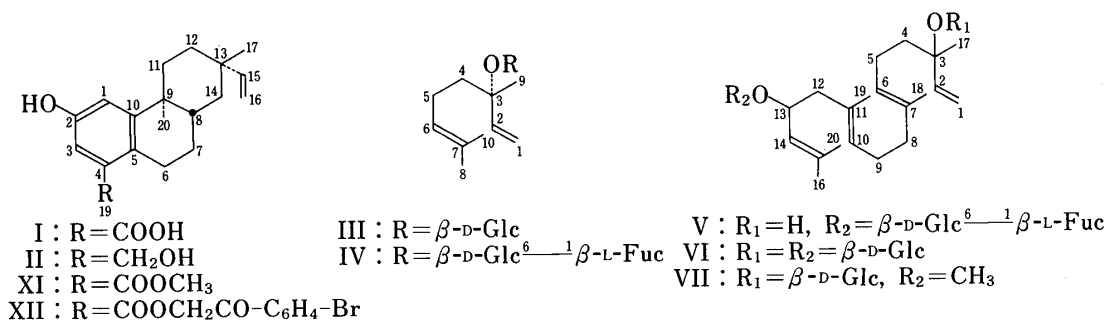


Abb. 1

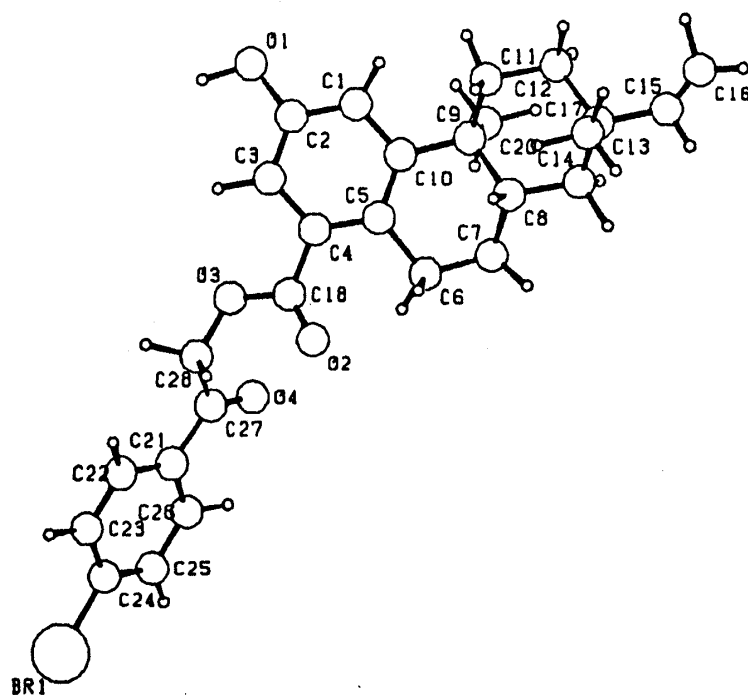


Abb. 2. Perspektivische Anordnung von XII

dar. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen sich drei Doppeldublette (je 1H) bei δ 6.04 ($J=17$ und 11 Hz), 5.13 ($J=17$ und 2 Hz) und 5.11 ($J=11$ und 2 Hz), die den Protonen eines Vinylrests zuzuordnen sind, sowie ein Triplet bei δ 5.06 (1H, $J=5$ Hz), das einem olefinischen Proton entspricht. Dementsprechend treten im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum die Signale für die C-Atome des Vinylrests bei δ 144.3 (d) und 113.9 (t), sowie die der trisubstituierten Doppelbindung bei δ 130.9 (s) und 125.4 (d) auf, die gemeinsam mit zwei verbreiterten Singulett (je 3H) bei δ 1.65 und 1.57, auf das Vorhandensein der Isopropylidengruppe hinweist. Außerdem werden das Singulett (3H) bei δ 1.31 einer tertiären Methylgruppe und das Dublett (1H, d, $J=7$ Hz) bei δ 4.30 eines anomeren Protons des Zuckers registriert. Im Bereich der aliphatischen C-Atome erscheint außer den Signalen für die Zucker-C-Atome noch ein Singulett bei δ 79.9 für das sp^3 -C-Atom, das O-Funktion trägt. Unter Berücksichtigung von drei berechneten Doppelbindungsäquivalenten kommt dem Naturstoff III die Glykosid-Struktur eines acyclischen Monoterpens zu. Enzymatische Hydrolyse mit Rohhesperidinase ergab 3(*S*)-Linalool (III') und D-Glucose. Also handelt es sich bei III um 3(*S*)-Linalool *O*- β -D-Glucopyranosid.⁴⁾

IV, $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_{10}$, stellte farblosen Sirup der optischen Drehung $[\alpha]_D^{22} -27^\circ$ ($c=2.0$, MeOH) dar. Die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten sprechen für das Vorliegen der Linalool-Glykosid-Struktur, ebenso wie im Falle von III. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen sich die Signale der anomeren Protonen bei δ 4.32 und 4.28 (je 1H, dd, $J=7$ Hz). Enzymatische Hydrolyse mit Rohhesperidinase ergab neben 3(*S*)-Linalool (III') D-Glucose und L-Fucose. Beim Vergleich des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von IV mit demjenigen von III ist das Signal für C-6 der Glucose um 6.8 ppm zu tieferem Feld verschoben. Demnach sind L-Fucose an C-6 der D-Glucose β -glykosidisch verbunden. Es handelt sich bei IV um 3(*S*)-Linalool *O*- β -D-(6'-*O*- β -L-Fucopyranosyl)glucopyranosid (IV).

V, $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_{11}$, stellte farblosen Sirup der optischen Drehung $[\alpha]_D^{22} -35^\circ$ ($c=2.0$, MeOH) dar. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Signale für die Vinylgruppe [δ 6.11 (1H, dd, $J=18$ und 10 Hz), 5.52 (1H, dd, $J=18$ und 3 Hz) und 5.12 (1H, dd, $J=10$ und 3 Hz)], drei olefinische Protonen bei δ 5.2—5.35 (3H), vier olefinische Methylgruppen [δ 1.83 (3H, br s), 1.75 (3H, br s), 1.65 (3H, br s) und 1.62 (3H, br s)], eine sekundäre und eine tertiäre Methylgruppe

[δ 1.53 (3H, d, $J=7$ Hz) und 1.48 (3H, s)] sowie zwei anomere Protonen der Zucker [δ 4.90 (2H, d, $J=8$ Hz)]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind acht Signale für die olefinischen C-Atome [δ 146.9 (d), 137.3 (s), 134.7 (s), 132.0 (s), 127.0 (d), 125.9 (d), 125.2 (d), und 111.2 (t)], sonst jedoch kein Signal für sp^2 -C-Atom erkennbar. Enzymatische Hydrolyse mit Rohhesperidinase ergab D-Glucose und L-Fucose, wobei sich das Aglykon in einige Produkte verwandelt hatte und das echte nicht erhalten wurde. Da insgesamt 6 Doppelbindungsäquivalente berechnet wurden, dürfte bei V das Diglykosid eines acyclischen Diterpens vorliegen. Weiterhin beobachtet man außer den Signalen der Zucker-C-Atome die Signale von zwei C-Atomen, die O-Funktionen tragen, bei δ 72.3 (s) und 77.0 (d). Das ^{13}C -NMR-Spektrum von V weicht in acht Signalen vom Spektrum des Geranylinalools⁷⁾ ab, u.a., das Signal für C-13-Atom wird um 50.1 ppm zu tieferem Feld verschoben. Diese Abweichungen sind nur möglich, wenn sich in V die Glykosyloxy-Gruppierung an C-13 des Geranylinalools befindet. Die übrigen C-Atome-Verschiebungen von V stimmen mit denjenigen von Geranylinalool überein. Die Signale für die 18- und 19-Methyl-C-Atome erscheinen jeweils bei δ 16.0 und 16.7, was auf die *trans*-Anordnung der C-6/C-7- und C-10/C-11-Doppelbindung hindeutet.⁷⁾ Ferner treten die Signale für die C-Atome des Zucker-Anteils in Analogie zu denjenigen von IV auf. Demnach ergibt sich für V die Struktur eines 13-Hydroxygeranylinalool 13-O- β -D-(6'-O- β -L-Fucopyranosyl)glucopyranosids. Die Konfigurationen an C-3 und C-13 können jedoch noch nicht angegeben werden.

VI, $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_{11}$, stellt farblosen Sirup der optischen Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{22} - 38^\circ$ ($c=3.2$, MeOH) dar. Die vergleichenden Untersuchungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von VI mit denjenigen von V legen nahe, für VI die Struktur eines 13-Hydroxygeranylinalool-Diglykosids anzunehmen. Enzymatische Hydrolyse mit Rohhesperidinase lieferte als Zuckerkomponente nur D-Glucose. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal für C-3-Atom gegenüber dem korrespondierenden von V um 7.7 ppm zu tieferem Feld verschoben. Daraus ergibt sich, daß die Zucker in VI nicht als Disaccharid vorliegen, sondern einzeln an das Aglykon gebunden sind. Also handelt es sich bei VI um 13-Hydroxygeranylinalool 3,13-O- β -D-Diglukopyranosid.

VII und VIII wurden als eine schwer trennbare Mischung erhalten, die sich im ^1H -NMR-Spektrum als Glykoside erwiesen. Enzymatische Hydrolyse mit Rohhesperidinase lieferte als Zucker lediglich D-Glucose, wobei ein Isomerenpaar, VII' [$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_2$, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 13^\circ$ ($c=0.55$, MeOH)] und VIII' [$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_2$, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 11^\circ$ ($c=0.5$, MeOH)] in reiner Form isoliert werden konnten. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von VII' weisen ebenfalls wie V auf das Vorliegen einer Vinylgruppe, einer tertiären Methylgruppe, einer Isopropylidengruppe und der zwei *trans*-konfigurierten Doppelbindungen sowie der zwei olefinischen Methylgruppen hin. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt weiterhin ein Singulett einer Methoxygruppe und ein Doppeltriplett bei δ 4.12 (1H, $J=10$ und 7 Hz) des zur Methoxygruppe geminal und allylisch stehenden Protons. Im Massenspektrum (MS) tritt als Basis-Peak ein Fragmention bei m/z 99 auf, das durch Abspaltung der allylisch aktivierten Bindung in α -Stellung zur Methoxygruppe entsteht, was nur mit der Teilstruktur A vereinbar ist. Aus diesen spektroskopischen Befunden und dem Ungesättigtheitsgrad 4 wurde für VII' die Struktur eines 13-Methoxygeranylinalools abgeleitet. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist mit demjenigen des Aglykon-Anteils von V weitgehend übereinstimmend. Demnach handelt es sich bei VII um 13-Methoxygeranylinalool O- β -D-Glucopyranosid.

VIII' gehört ebenfalls wie bei VII' zu den acyclischen Diterpenalkoholen. Im Vergleich von VIII' zu VII' fehlen die ^1H -NMR-Signale der Isopropylidengruppe und des zur Methoxygruppe geminal stehenden Protons, statt dessen sind die Signale [δ 1.28 (6H, s) und 3.16 (3H, s)], die den Protonen der 1-Methoxyisopropyl-Gruppierung zugeordnet werden können, vorhanden, was durch das Fragmention bei m/z 73 gestützt wird. Außerdem liegt in VIII' gegenüber VII' eine *trans*-disubstituierte Doppelbindung, die durch die IR-Bande bei

TABELLE I. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen (δ in ppm) von I und II in CD_3OD sowie von III, IV, V, VI, VII', VIII' und Geranylinalool (GL) in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$

| C-Atom | I | II | III | IV | V | VI | GL ⁷⁾ | VII' | VIII' |
|--------|-------|-------|-------|-------|--------------------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 116.2 | 112.9 | 113.9 | 114.1 | 111.2 | 114.7 | 111.0 | 111.1 | 111.1 |
| 2 | 155.6 | 155.6 | 144.3 | 144.3 | 146.9 | 144.3 | 146.8 | 147.0 | 147.0 |
| 3 | 115.6 | 110.0 | 79.9 | 80.0 | 72.3 | 80.0 | 72.2 | 72.3 | 72.3 |
| 4 | 128.2 | 141.1 | 40.7 | 40.9 | 43.2 | 42.0 | 43.2 | 43.2 | 43.2 |
| 5 | 133.3 | 124.6 | 22.9 | 23.1 | 23.2 | 22.8 | 23.1 | 23.2 | 23.2 |
| 6 | 28.0 | 25.5 | 125.4 | 125.5 | 125.2 | 124.9 | 124.6 | 125.4 | 125.5 |
| 7 | 26.7 | 26.5 | 130.9 | 131.0 | 134.7 | 134.9 | 134.4 | 134.7 | 133.9 |
| 8 | 37.5 | 37.5 | 25.7 | 25.7 | 39.9 | 39.8 | 40.0 | 39.9 | 39.9 |
| 9 | 38.3 | 37.9 | 24.0 | 24.2 | 27.1 | 26.9 | 26.9 | 27.0 | 26.9 |
| 10 | 151.5 | 150.2 | 17.7 | 17.7 | 125.9 | 125.8 | 124.8 | 125.4 | 125.5 |
| 11 | 35.1 | 34.9 | | | 137.3 | 137.3 | 134.7 | 134.7 | 133.9 |
| 12 | 33.9 | 33.8 | | | 46.4 | 46.2 | 40.0 | 46.3 | 42.9 |
| 13 | 37.2 | 37.1 | | | 77.0 | 77.7 | 26.9 | 76.7 | 128.4 |
| 14 | 40.7 | 40.7 | | | 127.0 | 127.0 | 125.4 | 126.9 | 137.3 |
| 15 | 151.9 | 151.9 | | | 132.0 | 131.8 | 130.9 | 132.1 | 74.6 |
| 16 | 109.4 | 109.3 | | | 25.8 | 25.8 | 25.7 | 25.8 | 26.1 |
| 17 | 21.5 | 21.5 | | | 28.3 | 23.4 | 28.3 | 28.4 | 28.4 |
| 18 | 172.0 | 62.9 | | | 16.0 ^{a)} | 16.0 ^{a)} | 16.0 | 16.0 ^{a)} | 16.1 ^{a)} |
| 19 | | | | | 16.7 ^{a)} | 16.7 ^{a)} | 16.0 | 16.8 ^{a)} | 16.0 ^{a)} |
| 20 | 23.2 | 23.2 | | | 18.5 | 18.3 | 17.7 | 18.3 | 26.1 |
| D-Glc | | | | | | | | | |
| 1' | | | 99.2 | 99.3 | 100.3 | 99.5 | | | |
| 2' | | | 75.0 | 75.0 | 74.8 | 74.9 | | | |
| 3' | | | 78.6 | 78.6 | 78.4 | 78.5 ^{b)} | | | |
| 4' | | | 71.6 | 71.4 | 71.6 | 71.6 | | | |
| 5' | | | 77.8 | 76.7 | 76.5 | 78.0 ^{b)} | | | |
| 6' | | | 62.8 | 69.6 | 69.5 | 62.8 | | | |
| L-Fuc | | | | | | | | | |
| 1'' | | | | 105.4 | 105.3 | | | | |
| 2'' | | | | 72.1 | 72.1 | | | | |
| 3'' | | | | 75.2 | 75.1 | | | | |
| 4'' | | | | 72.7 | 72.6 | | | | |
| 5'' | | | | 71.4 | 71.3 | | | | |
| 6'' | | | | 17.3 | 17.2 | | | | |
| D-Glc | | | | | | | | | |
| 1'' | | | | | | 100.0 | | | |
| 2'' | | | | | | 75.1 | | | |
| 3'' | | | | | | 78.5 ^{b)} | | | |
| 4'' | | | | | | 71.6 | | | |
| 5'' | | | | | | 78.1 ^{b)} | | | |
| 6'' | | | | | | 62.8 | | | |

a, b) Die Zuordnungen mit den gleichen Buchstabenindices sind vertauschbar.

965 cm^{-1} und die ^{13}C -Atome-Signale bei δ 137.3 (d) und 128.4 (d) angezeigt wird, vor.⁸⁾ Das verbreiterte Dublett (2H, $J = 5$ Hz) bei δ 2.75 entspricht den Methylenprotonen, die auf beiden Seiten von Doppelbindungen flankiert werden. Aus diesen spektroskopischen Daten ließ sich die Teilstruktur B ableiten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt in der Tat die für die Teilstruktur zu erwartenden Signale und die übrigen Signale stimmen annähernd mit denjenigen von VII' überein. Infolgedessen kommt dem Aglykon VIII' die Struktur eines 15-Methoxy-3,7,11,15-tetramethylhexadeca-1,6(E),10(E),13(E)-tetraens zu. Somit handelt es sich bei VIII um 15-Methoxy-3,7,11,15-tetramethylhexadeca-1,6(E),10(E),13(E)-tetraen 3-O- β -D-

Glucopyranosid (VIII).

Aber die beiden Glykoside VII und VIII könnten wohl als Artefakte bezeichnet werden.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Techniken sind in einer früheren Mitteilung¹⁾ beschrieben.

Isolierung der Inhaltsstoffe—2100 g Wedeln von *Arachniodes maximowiczii* OHWI, die August 1981 und 1983 im Berg Nyugasa (Nagano-Präfektur), Berg Fuji (Yamanashi-Präfektur) und entlang der Schlucht Higashisawa (Yamanashi-Präfektur) gesammelt worden waren, wurden in drei Chargen mit MeOH heiß extrahiert. Der konzentrierte Extrakt wurde auf eine Aktivkohlesäule gegeben und mit MeOH eluiert. Nach dem Eindampfen der Eluate wurde der Rückstand an Kieselgel mit CHCl₃-MeOH steigender Polarität säulenchromatographiert und in 8 Rohfraktionen aufgetrennt. [Die mit CHCl₃, MeOH-CHCl₃ (1:4), MeOH-CHCl₃ (2:3) und MeOH-CHCl₃ (1:1) eluierten Fraktionen wurden nicht weiter untersucht.]

a) Die mit MeOH-CHCl₃ (1:9) eluierten Fraktionen wurden eingedampft und der Rückstand wurde zwischen 60 ml MeOH, 60 ml CHCl₃ und 45 ml H₂O verteilt. Der Eindampfrückstand der Unterphase wurde nach dem Eindampfen an Kieselgel (30 g) mit CHCl₃, dem eine steigende Menge von Ether zugefügt wurde, rechromatographiert. Die mit Ether-CHCl₃ (5:95) eluierten Fraktionen ergaben nach der präparativen Schichtchromatographie (p-SC) (CHCl₃-Ether, 2:1) 60 mg IX, die mit Ether-CHCl₃ (1:9) eluierten Fraktionen nach der p-SC(CHCl₃-AcOEt, 3:1 und CHCl₃-MeOH, 5:1) 136 mg I, die mit Ether-CHCl₃ (3:7) eluierten Fraktionen nach der p-SC(Benzol-Ether, 2:3) 234 mg II, und die mit Ether-CHCl₃ (1:1) eluierten Fraktionen nach der p-SC(CHCl₃-EtOH, 20:1) 95 mg III.

b) Aus den mit MeOH-CHCl₃ (3:7) eluierten Fraktionen wurden nach p-SC(CHCl₃-MeOH, 5:1) 287 mg eines Gemisches von VII und VIII erhalten.

c) Die mit MeOH-CHCl₃ (2:3→1:1) eluierten Fraktionen wurden an Kieselgel mit MeOH-CHCl₃ (3:17→1:4→3:7) rechromatographiert. Aus den mit MeOH-CHCl₃ (1:4) eluierten Fraktionen wurden nach der p-SC(CHCl₃-EtOH, 10:3) 55 mg IV, 68 mg V und 85 mg VI erhalten. Aus den mit MeOH-CHCl₃ (3:7) eluierten Fraktionen wurden nach der p-SC(CHCl₃-EtOH, 5:2) 8 mg X erhalten.

ar-Maximsäure (I)—Farblose Nadeln aus Benzol-*n*-Hexan. Schmp. 213 °C. $[\alpha]_D^{22} + 121^\circ$ ($c=0.7$, MeOH). UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 291 (3.47). IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3400, 2975, 2925, 2870, 1680, 1610, 1453, 1312, 1240, 1192, 1030, 992, 980, 905. ¹H-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 7.06 (1H, d, $J=3$ Hz), 6.92 (1H, d, $J=3$ Hz), 5.80 (1H, dd, $J=19$ und 10 Hz), 4.92 (1H, dd, $J=19$ und 2 Hz), 4.84 (1H, dd, $J=10$ und 2 Hz), 3.04 (2H, t, $J=8$ Hz), 1.2–2.2 (9H), 1.01 (6H, s). MS m/z : 300.1725 (Basis Peak, M⁺ für C₁₉H₂₄O₃, Ber. 300.1726), 285, 229, 217, 203, 191, 177, 159, 145, 128, 115, 95.

ar-Maximol (II)—Farbloser Sirup. $[\alpha]_D^{22} + 70^\circ$ ($c=2.6$, MeOH). UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 221 (3.95), 285 (3.47). IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3600, 3350, 3100, 2970, 2930, 2880, 1638, 1612, 1598, 1460, 1380, 1305, 1183, 1115, 1045, 993, 970, 950, 913, 862. ¹H-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 6.72 (1H, d, $J=3$ Hz), 6.65 (1H, d, $J=3$ Hz), 5.80 (1H, dd, $J=19$ und 10 Hz), 4.92 (1H, dd, $J=19$ und 2 Hz), 4.83 (1H, dd, $J=10$ und 2 Hz), 4.44 (2H, s), 2.68 (2H, t, $J=8$ Hz), 2.1–1.2 (9H), 1.00 (6H, s). MS m/z : 286.1917 (M⁺ für C₁₉H₂₆O₂, Ber. 286.1933), 268 (M⁺ - H₂O, Basis Peak), 253, 203, 189, 186, 185, 177, 172, 171, 163, 160, 159, 115, 109, 95.

3(S)-Linalool β -D-Glucopyranosid (III)—Farbloses Öl. $[\alpha]_D^{22} - 160^\circ$ ($c=4.0$, MeOH). Anal. Ber. für C₁₆H₂₈O₆: C, 60.74; H, 8.92. Gef. C, 60.65; H, 8.95. ¹H-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 6.04 (1H, dd, $J=17$ und 11 Hz), 5.13 (1H, dd, $J=17$ und 2 Hz), 5.11 (1H, dd, $J=11$ und 2 Hz), 5.06 (1H, t, $J=5$ Hz), 4.30 (1H, d, $J=7$ Hz), 3.9–3.0 (7H), 1.65 (3H, br s), 1.57 (3H, br s), 1.31 (3H, s). MS m/z : 163, 153, 145, 136, 127, 121, 95, 93, 85, 81, 80, 73, 71, 69, 57, 43, 41.

3(S)-Linalool β -D-(6'-O- β -L-Fucopyranosyl)glucopyranosid (IV)—Farbloser Sirup. $[\alpha]_D^{22} - 27^\circ$ ($c=2.0$, MeOH). Anal. Ber. für C₂₂H₃₈O₁₀: C, 57.13; H, 8.28. Gef. C, 57.04; H, 8.30. ¹H-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 6.04 (1H, dd, $J=18$ und 11 Hz), 5.16 (1H, dd, $J=18$ und 2 Hz), 5.15 (1H, dd, $J=11$ und 2 Hz), 5.08 (1H, t, $J=5$ Hz), 4.32 (1H, d, $J=7$ Hz), 4.28 (1H, d, $J=7$ Hz), 1.67 (3H, br s), 1.60 (3H, br s), 1.34 (3H, s), 1.28 (3H, d, $J=7$ Hz). MS m/z : 309, 191, 163, 161, 153, 147, 137, 136, 121, 93, 80, 75, 70, 69, 57, 41.

13-Hydroxygeranylinalool 13-O- β -D-(6'-O- β -L-Fucopyranosyl)glucopyranosid (V)—Farbloser Sirup. $[\alpha]_D^{22} - 35^\circ$ ($c=2.0$, MeOH). Anal. Ber. für C₃₂H₅₄O₁₁: C, 62.52; H, 8.58. Gef. C, 62.40; H, 8.60. ¹H-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 6.11 (1H, dd, $J=18$ und 10 Hz), 5.52 (1H, dd, $J=18$ und 3 Hz), 5.12 (1H, dd, $J=10$ und 3 Hz), 5.35–5.2 (3H), 4.90 (2H, d, $J=8$ Hz), 1.83 (3H, br s), 1.75 (3H, br s), 1.65 (3H, br s), 1.62 (3H, br s), 1.48 (3H, s), 1.53 (3H, d, $J=7$ Hz). MS m/z : 393, 309, 231, 191, 189, 173, 161, 147, 135, 107, 93, 85, 81, 75, 73, 71, 60, 55, 44 (Basis Peak), 41.

13-Hydroxygeranylinalool 3,13-O- β -D-Diglucoosid (VI)—Farbloser Sirup. $[\alpha]_D^{22} - 38^\circ$ ($c=3.2$, MeOH). Anal. Ber. für C₃₂H₅₄O₁₂: C, 60.93; H, 8.63. Gef. C, 60.88; H, 8.64. ¹H-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 6.27 (1H, dd, $J=18$ und 11 Hz), 5.36 (1H, dd, $J=18$ und 2 Hz), 5.19 (1H, dd, $J=11$ und 2 Hz), 5.3–5.1 (3H), 4.96 (2H, d, $J=7$ Hz), 1.84 (3H, br s), 1.68 (3H, br s), 1.62 (3H, br s), 1.61 (3H, br s), 1.58 (3H, s). MS m/z : 247, 202, 189, 163, 161, 147, 145, 135, 107, 93, 85 (Basis Peak), 81, 73, 69, 55, 43, 41.

Maltol (IX)—Farblose Nadeln aus MeOH-H₂O. Schmp. 159–161 °C UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 215 (3.92), 278 (3.72). IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3450, 2800, 3000, 1672, 1630, 1572, 1460, 1380, 1305, 1270, 1200, 1078, 1020, 920, 850, 830. ¹H-

NMR (100 MHz, $C_5D_5N_5$) δ : 7.74 (1H, d, $J=6$ Hz), 6.46 (1H, d, $J=6$ Hz), 2.28 (3H, s). ^{13}C -NMR ($C_5D_5N_5$): 173.5 (s), 154.0 (d), 149.3 (s), 144.7 (s), 114.3 (d), 14.1 (q). MS m/z : 126.0312 (Basis Peak, M^+ für $C_6H_6O_3$, Ber. 126.0317), 97, 71, 55, 43. Identisch in allen Eigenschaften (IR, 1H -NMR) mit denen von Maltol.

Maltol β -D-Glucopyranosid (X)—Farbloser Sirup. $[\alpha]_D^{22} -45^\circ$ ($c=0.3$, MeOH). UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ϵ): 258 (3.98). 1H -NMR (60 MHz, $C_5D_5N_5$) δ : 7.74 (1H, d, $J=6$ Hz), 6.44 (1H, d, $J=6$ Hz), 5.39 (1H, d, $J=7$ Hz), 4.5—4.0 (7H), 2.37 (3H, s). 7 mg X wurden in 3 proz. Salzsäure 1 h erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurden D-Glucose und Maltol isoliert und identifiziert.

Methylester (XI) von I—Eine Lösung von 20 mg I in 3 ml Ether wurde mit überschüssiger CH_2N_2 -Lösung versetzt und 15 min. bei Raumtemperatur (RT) stehengelassen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 21 mg XI, farblose Öle zurück. $[\alpha]_D^{22} +111^\circ$ ($c=1.0$, MeOH). MS m/z : 314.1884 (M^+ für $C_{20}H_{26}O_3$, Ber. 314.1882). UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ϵ): 240 (3.94), 305 (3.79). IR $\nu_{max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} : 3600, 3340, 2940, 1720, 1612, 1452, 1438, 1380, 1320, 1230, 1180, 1100, 1005, 918. 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.13 (1H, d, $J=3$ Hz), 6.97 (1H, d, $J=3$ Hz), 5.85 (1H, dd, $J=18$ und 10 Hz), 4.93 (1H, dd, $J=18$ und 2 Hz), 4.88 (1H, dd, $J=10$ und 2 Hz), 3.85 (3H, s, $COOCH_3$), 3.08 (2H, t, $J=7$ Hz), 1.2—2.1 (9H), 1.02 (6H, s).

Methylestermethylether von I—Eine Lösung von 18 mg XI in 3 ml Ether wurde mit überschüssiger CH_2N_2 -Lösung 4 Tage bei RT stehengelassen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g) mit $CHCl_3$ gereinigt. Es wurden 7 mg farblose Öle erhalten. $[\alpha]_D^{22} +97^\circ$ ($c=0.7$, $CHCl_3$). 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.16 (1H, d, $J=3$ Hz), 7.02 (1H, d, $J=3$ Hz), 5.87 (1H, dd, $J=18$ und 10 Hz), 4.95 (1H, dd, $J=18$ und 2 Hz), 4.88 (1H, dd, $J=10$ und 2 Hz), 3.87 (3H, s, $COOCH_3$), 3.80 (3H, s, OCH_3), 3.10 (2H, t, $J=7$ Hz), 1.2—2.2 (9H), 1.05 (6H, s).

p-Bromophenacyl ester (XII) von I—20 mg I und 1 Tropfen von Phenolphthalein in 5 ml methanolischer Kalilauge wurden mit 3 proz. Salzsäure bis zur schwach rötlichen Färbung versetzt und anschließend mit 20 mg p-Bromophenacylbromid unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde mit 30 ml Eiswasser verdünnt und in Ether aufgenommen. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand durch p-SC ($CHCl_3$ -MeOH, 50:1) gereinigt. Kristallisation aus $CHCl_3$ -MeOH- H_2O ergab 10 mg XII als farblose Nadeln. Schmp. 175.5—176.5°C. $[\alpha]_D^{22} +84^\circ$ ($c=0.5$, $CHCl_3$). UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ϵ): 256 (4.42). IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3440, 2950, 2880, 2550, 1723, 1700, 1610, 1597, 1460, 1420, 1402, 1380, 1320, 1230, 1210, 1180, 1110, 1075, 980, 907, 880, 810, 780. 1H -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.78 (2H, dd, $J=8$ und 2 Hz), 7.60 (2H, dd, $J=8$ und 2 Hz), 7.28 (1H, d, $J=3$ Hz), 6.98 (1H, d, $J=3$ Hz), 5.84 (1H, dd, $J=18$ und 10 Hz), 5.45 (2H, s), 4.94 (1H, dd, $J=18$ und 2 Hz), 4.87 (1H, dd, $J=10$ und 2 Hz), 3.11 (2H, t, $J=7$ Hz), 1.2—2.1 (9H), 1.05 (6H, s). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ : 191.5 (s), 167.1 (s), 152.9 (s), 151.1 (s), 150.8 (d), 133.0 (s), 132.3 (d), 132.3 (d), 130.2 (s), 129.9 (s), 129.3 (d), 129.3 (d), 129.3 (s), 116.2 (d), 115.1 (d), 109.0 (t), 66.0 (t), 39.5 (t), 37.4 (s), 36.3 (d), 35.9 (s), 34.0 (t), 32.8 (t), 26.9 (t), 25.4 (t), 22.8 (q), 21.2 (q).

Diacetat von II—30 mg II wurden mit 2 ml Pyridin und 2 ml Essigsäureanhydrid acetyliert. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 25 mg farbloses Öl erhalten. $[\alpha]_D^{22} +62^\circ$ ($c=1.5$, MeOH). UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ϵ): 220 (3.89), 272 (3.12). IR $\nu_{max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} : 2935, 1750, 1740, 1638, 1605, 1470, 1455, 1382, 1372, 1240, 1200, 1121, 1022, 960, 915, 860. 1H -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 6.97 (1H, d, $J=3$ Hz), 6.87 (1H, d, $J=3$ Hz), 5.80 (1H, dd, $J=18$ und 10 Hz), 5.03 (2H, s), 4.92 (1H, dd, $J=18$ und 2 Hz), 4.84 (1H, dd, $J=10$ und 2 Hz), 2.78 (2H, t, $J=7$ Hz), 2.25 (3H, s), 2.08 (3H, s), 2.1—1.2 (9H), 1.03 (6H, s). ^{13}C -NMR (CD_3OD) δ : 172.1 (s), 170.9 (s), 151.4 (d), 150.7 (s), 149.5 (s), 136.0 (s), 132.2 (s), 119.8 (d), 118.4 (d), 109.4 (t), 64.7 (t), 40.3 (t), 37.9 (s), 36.9 (d), 36.9 (s), 34.5 (t), 33.5 (t), 30.4 (t), 25.9 (t), 23.1 (q), 21.4 (q), 21.0 (q), 20.8 (q).

LiAlH₄-Reduktion von XI—Eine Lösung von 10 mg XI in 5 ml absol. Ether wurde nach Zugabe von 10 mg LiAlH₄ 3 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Zersetzen des überschüssigen LiAlH₄ mit EtOAc gab man 30 ml Eiswasser hinzu, nahm in Ether auf und dampfte das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde durch p-SC ($CHCl_3$ -MeOH, 10:1) gereinigt. Es wurden 2 mg farblose Öle erhalten, die in allen Eigenschaften ($[\alpha]_D$, IR, 1H -NMR) mit II identisch waren.

Enzymatische Hydrolyse von III—40 mg III in 40 ml Citrat-Puffer-Lösung (pH 4.00) wurden mit 120 mg Rohhesperidinase versetzt und 6 h bei 40°C gerührt. Nach dem Verdünnen mit 30 ml Wasser wurde mit Ether ausgezogen. Die Ether-Phase wurde getrocknet und der Eindampfrückstand durch p-SC ($CHCl_3$) gereinigt. Es wurden 5 mg III' erhalten. Die wässrige Phase wurde mit $BaCO_3$ neutralisiert und der Eindampfrückstand mit MeOH ausgezogen. Der Auszug wurde nach dem Eindampfen durch Säulenchromatographie (Kieselgel, MeOH- $CHCl_3$ (1:9→3:7→1:1) aufgetrennt. Die mit $CHCl_3$ -MeOH (1:1) eluierten Fraktionen ergaben 6 mg Öle. $[\alpha]_D^{20} +50.0^\circ$ ($c=0.25$, H_2O), die nach Trimethylsilylierung gaschromatographisch als D-Glucose identifiziert wurden.

3(S)-Linalool (III')—Farbloses Öl. $[\alpha]_D^{22} +25^\circ$ ($c=0.3$, MeOH). 1H -NMR ($CDCl_3$, 60 MHz) δ : 5.90 (1H, dd, $J=18$ und 10 Hz), 5.13 (1H, dd, $J=18$ und 2 Hz), 5.00 (1H, dd, $J=10$ und 2 Hz), 1.66 (3H, br s), 1.58 (3H, br s), 1.27 (3H, s). MS m/z : 154.1372 (M^+ für $C_{10}H_{18}O$, Ber. 154.1358), 136, 121, 93, 79, 77, 71, 69, 53, 41. GLC: Kapillarsäule: Thermon-600 (SCOT), 0.3 mm I.D., 30 m L; Säulentemp. 120°C, Detektortemp. 260°C. t_R : 10.3 min. In allen Eigenschaften ($[\alpha]_D$, MS, GLC) mit 3(S)-Linalool identisch.

Enzymatische Hydrolyse von IV—25 mg IV wurden in 40 ml Citrat-Puffer mit 70 mg Rohhesperidinase bei 40°C 5 h hydrolysiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie voranstehend beschrieben. Die organische Phase ergab 3 mg Aglykon, das in allen Eigenschaften mit 3(S)-Linalool übereinstimmte. Das Zuckergemisch wurde durch

Säulenchromatographie (Kieselgel, CHCl_3 -MeOH, 7:3) aufgetrennt. L-Fucose $[\alpha]_{\text{D}}^{22} - 65^\circ$ ($c=0.3$, MeOH) und D-Glucose $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 45^\circ$ ($c=0.25$, MeOH) wurden gaschromatographisch identifiziert. [Kapillarsäule: SE-30 (WCOT), Säulentemp. 150°C , Detektortemp. 190°C] t_{R} (min): TMS-L-Fucose (5.9, 6.8), TMS-D-Glucose (15.9, 27.0).

Enzymatische Hydrolyse von V—38 mg V wurden in 40 ml Citrat-Puffer mit 100 mg Rohhesperidinase bei 40°C 5 h hydrolysiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Die Ether-Phase wurde nach dem Eindampfen durch die p-SC aufgetrennt und jede Fraktion spektroskopisch geprüft. Das echte Aglykon war nicht zugänglich. Die wässrige Phase wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel, CHCl_3 -MeOH, 7:3) aufgetrennt. L-Fucose $[\alpha]_{\text{D}}^{22} - 67^\circ$ ($c=0.4$, MeOH) und D-Glucose $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 50^\circ$ ($c=0.3$, MeOH) wurden durch GLC identifiziert.

Enzymatische Hydrolyse von VI—30 mg VI wurden wie oben erwähnt mit Rohhesperidinase hydrolysiert. Die wässrige Phase ergab D-Glucose $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 45^\circ$ ($c=0.3$, MeOH), die durch GLC identifiziert wurde.

Mischung von VII und VIII—Farbloses Öl. $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 6.22 (dd, $J=18$ und 11 Hz), 5.32 (dd, $J=18$ und 2 Hz), 5.16 (dd, $J=11$ und 2 Hz), 4.85 (d, $J=8$ Hz), 3.25 (s, 3H), 3.16 (s, 3H), 1.71 (br s, 3H), 1.70 (br s, 3H), 1.64 (br s, 3H), 1.57 (br s, 6H), 1.26 (s, 3H).

Enzymatische Hydrolyse einer Mischung von VII und VIII—87 mg einer Mischung von VII und VIII wurden in 50 ml Citrat-Puffer-Lösung (pH 4.00) mit 250 mg Rohhesperidinase bei 40°C 3 h hydrolysiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Schließlich wurde die organische Phase durch p-SC(CHCl_3 -Eter, 20:1) aufgetrennt. Ausb. 12 mg (VII') und 13 mg (VIII'). Die wässrige Phase ergab D-Glucose $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 40^\circ$ ($c=0.25$, MeOH), die durch GLC identifiziert wurde.

13-Methoxygeranyllinalool (VII')—Farbloses Öl. $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 13^\circ$ ($c=0.55$, MeOH). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3610, 3440, 2975, 2930, 2860, 1450, 1380, 1100, 1085, 997, 927, 840. $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 6.13 (1H, dd, $J=17$ und 10 Hz), 5.50 (1H, dd, $J=17$ und 3 Hz), 5.12 (1H, dd, $J=10$ und 3 Hz), 5.4–5.2 (3H), 4.12 (1H, dt, $J=10$ und 7 Hz), 3.25 (3H, s), 2.6–1.9 (12H), 1.70 (6H, br s), 1.64 (6H, br s), 1.47 (3H, s). MS m/z : 320.2726 (M^+ für $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_2$, Ber. 320.2715), 288, 209, 203, 193, 191, 151, 137, 135, 121, 107, 99 (Basis Peak), 71, 67.

15-Methoxy-3,7,11,15-tetramethylhexadeca-1,6(E),10(E),13(E)-tetraen (VIII')—Farbloses Öl. $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 11^\circ$ ($c=0.5$, MeOH). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3610, 3440, 2980, 2930, 2855, 1452, 1410, 1380, 1365, 1320, 1260, 1170, 1140, 1070, 997, 965, 927, 850. $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 6.13 (1H, dd, $J=17$ und 10 Hz), 5.50 (1H, dd, $J=17$ und 3 Hz), 5.12 (1H, dd, $J=10$ und 3 Hz), 5.6–5.2 (4H), 3.16 (3H, s), 2.75 (2H, br d, $J=5$ Hz), 2.5–1.9 (8H), 1.64 (6H, br s), 1.47 (3H, s), 1.28 (6H, s). MS m/z : 320.2725 (M^+ für $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_2$, Ber. 320.2715), 288, 202, 189, 175, 162, 161, 159, 151, 148, 135, 133, 121, 119, 109, 107, 99, 85, 73, 71, 43 (Basis Peak).

Literatur und Anmerkungen

- 1) LXI. Mitteilung: N. Tanaka, T. Murakami, H. Wada, Alicia B. Gutierrez, Y. Saiki und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 523 (1985).
- 2) T. Murakami, N. Tanaka, H. Maehashi, S. Saito, Y. Saiki, C.-M. Chen und Y. Iitaka, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 3070 (1980).
- 3) T. Murakami, N. Tanaka, N. Yamazaki, K. Hori, Y. Saiki und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 1355 (1984).
- 4) Das Vorkommen von III in der Natur ist schon bekannt. Siehe P. S. Bugorskii und V. N. Melnikov, *Khim. Prir. Soedin*, **1977**, 864 [*Chem. Abstr.*, **88**, 261 (1978)]. 3',4'-Diangelicat von III ist aus den Wurzeln von *Syneilesis aconitifolia* isoliert worden. Siehe F. Bohlmann und M. Grenz, *Phytochemistry*, **16**, 1057 (1977).
- 5) T. Kariyone und T. Sawada, *Yakugaku Zasshi*, **79**, 265 (1959); E. V. Lassak und J. T. Pinhey, *Aust. J. Chem.*, **21**, 1927 (1968).
- 6) M. Yasue, N. Kawamura und K. Ishibashi, *Yakugaku Zasshi*, **88**, 390 (1968).
- 7) Die Zuordnung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale des Geranyllinalools erfolgte einerseits durch Vergleich mit den Spektren von Geraniol und Linalool (F. Bohlmann und R. Zeisberg, *Org. Magn. Reson.*, **7**, 426) sowie andererseits mit Hilfe von "off-Resonance"-Messungen.
- 8) J. W. De Haan und L. J. M. Van de Ven, *Org. Magn. Reson.*, **5**, 147 (1973); P. Granger, B. Maudinas, R. Herber und J. Villoutreix, *ibid.*, **10**, 43 (1973).