

## Monoterpen-Glucoside aus den Blättern von *Betula alba* und den Früchten von *Chaenomeles japonica*

Rudolf Tschesche\*, Felicitas Ciper und Eberhard Breitmaier

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 6. Dezember 1976

Aus Birkenblättern, *Betula alba* (Betulaceae), und den Früchten von *Chaenomeles japonica* (Rosaceae) wurden zwei stereoisomere Monoterpen-Glycoside Betulalbusid A und B (**3a** und **4a**) isoliert. Ihre Konstitutionen konnten vorwiegend spektroskopisch als 9-Hydroxylinalool-9- bzw. 1-Hydroxylinalool-1- $\beta$ -D-glucopyranosid ermittelt werden.

### Monoterpenoid Glucosides from the Leaves of *Betula alba* and the Fruits of *Chaenomeles japonica*

Two stereoisomeric monoterpenoid glycosides, betulalbuside A and B (**3a** and **4a**), were isolated from the leaves of *Betula alba* (Betulaceae) and from the fruits of *Chaenomeles japonica* (Rosaceae). By spectroscopic methods their constitutions were shown to be 9-hydroxylinalool 9- and 1-hydroxylinalool 1- $\beta$ -D-glucopyranoside, respectively.

Mittels chromatographischer Verfahren wurden aus den Blättern der Birke (*Betula alba*) die Glucoside **3a** und **4a**, Betulalbusid A und B genannt, isoliert. Bei ihrer enzymatischen Spaltung ergaben sich die isomeren Aglycone **1a** und **2a**,  $C_{10}H_{18}O_2$  (Molmasse 170). Die Massenspektren der hydrierten Formen von **1a** und **2a** stimmten überein und erlaubten, aus den metastabilen Peaks das Molekül-Ion  $M^+$   $m/e = 174$  zu bestimmen. Ein Vergleich der Massenspektren mit denen von **1a** und **2a** ließ in letzteren zwei Doppelbindungen erwarten. Die Massenspektren zeigten zudem die Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem Molekül-Ion ( $m/e = 152$  für **1a**, 156 für hydriertes **1a**) an sowie die Eliminierung einer Methylgruppe ( $m/e = 159$  für hydriertes **1a**). Das Fehlen des Molekülpeaks wies auf eine tertiäre OH-Gruppe hin. Mit  $m/e = 134$  wurde eine weitere Wasserabspaltung erkennbar.

Aus dem IR-Spektrum wurde ferner auf eine terminale Methylengruppe  $H_2C=CH-$  geschlossen ( $920$  und  $990\text{ cm}^{-1}$ ). Die  $^1H$ -NMR-Spektren bestätigten diese Annahme (s. Tabelle,  $\delta = 4.96, 5.09$  und  $5.84$  für **1a**). Weiterhin waren die Signale zweier Methylgruppen erkennbar ( $\delta = 1.26$  und  $1.63$ ), deren eine an einer Doppelbindung und die andere sich neben einer OH-Funktion befindet. Außer Methylenprotonen ( $\delta = 2.3 - 1.6$ ) erhielt man Signale zweier Protonen an einer primären OH-Funktion ( $\delta = 3.91$ ) und zweier austauschbarer Protonen ( $\delta = 1.82$ ). Die Ergebnisse der  $^1H$ -NMR-Spektroskopie sind in der Tabelle zusammengefaßt.

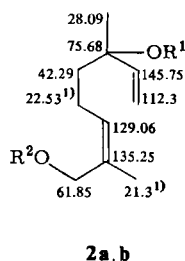
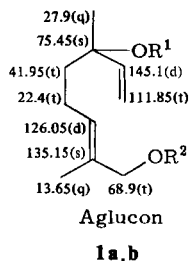
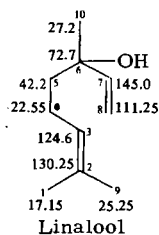
Eine eindeutige Konstitutionsaufklärung und Unterscheidung von **1a** und **2a** konnte schließlich durch  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie erreicht werden. Die Spektren zeigten zehn Signale, vier im Bereich

<sup>1)</sup> Da für **2a** aus Mangel an Substanz kein Off-resonance-Spektrum aufgenommen werden konnte, ist hier die Zuordnung austauschbar.

der  $sp^2$ -, sechs in dem der  $sp^3$ -Kohlenstoffe. Da keine Signale mit  $\delta > 160$  vorlagen, können keine Carbonyl- oder Carboxylgruppen vorhanden sein. Der Sauerstoff ist also Teil von Hydroxylfunktionen. Die Auswertung des Off-resonance-Spektrums von **1a** erlaubte eine Zuordnung von 16 der insgesamt 18 Protonen (vgl. Abb. 1).

Tab.:  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen von **1a**, **b**, **2a**, **3b** und **4b** ( $\delta$ -Werte;  $J$  in Hz), TMS als innerer Standard; 60 MHz; **3b**, **4b** bei 90 MHz; Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$

	<b>3b</b>	<b>4b</b>	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>2a</b>
1-H	1.6 (s; 3H)	4–4.2 (m; 4H)	1.63 (s; 3H)	1.65 (s; 3H)	4.0 (s; 2H)
3-H	5.3–5.5 (t; 1H)	5.3–5.5 (t; 1H)	5.3–5.4 (t; 1H)	5.3–5.5 (t; 1H)	5–5.4 (t; 1H)
4-H	1.7–2.3 (m; ca. 4H)	1.7–2.3 (m; 4H)	1.6–2.3 (m; 4H)	1.6–2.3 (m; 4H)	1.4–2.3 (m; 4H)
5-H	5.92 (dd; 1H) $J = 16.5$ $J = 10.5$	5.92 (dd; 1H) $J = 16.5$ $J = 10.5$	5.84 (dd; 1H) $J = 16.5$ $J = 10$	5.85 (dd; 1H) $J = 16$ $J = 10$	5.85 (dd; 1H) $J = 17$ $J = 10$
8-H	4.9–5.3 (m; 5H, 3H v. Glu)	4.9–5.3 (siehe bei <b>3b</b> )	4.96 (dd; 1H) $J = 10$ $J = 1.7$ 5.09 (dd; 1H) $J = 16.5$ $J = 1.7$	4.98 (dd; 1H) $J = 10$ $J = 1.7$ 5.12 (dd; 1H) $J = 16.5$ $J = 1.7$	4.97 (dd; 1H) $J = 10.5$ $J = 1.7$ 5.1 (dd; 1H) $J = 17$ $J = 1.7$
9-H	4–4.21 (m; 4H, 2H v. Glu)	1.6 (s; 3H)	3.91 (s; 2H)	4.4 (s; 2H)	1.77 (s; 3H)
10-H	1.28 (s; 3H)	1.28 (s; 3H)	1.26 (s; 3H)	1.24 (s; 3H)	1.27 (s; 3H)
1'-H	4.47 (d; 1H) $J_{1',2'} = 7.5$	4.47 (d; 1H) $J_{1',2'} = 7.5$	—	—	—
$\text{CH}_3\text{CO}$	1.97–2.1 (4s; 3)	1.97–2.1 (4s; 3)	—	2.04 (s; 1)	—
OH	1.97–2.1 (1)	1.97–2.1 (1)	1.82 (s; 2)	2.04 (s; 1)	1.85 (s; 2)



	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$
<b>a</b>	H	H
<b>b</b>	H	$\text{COCH}_3$

Abb. 1.  $^{13}\text{C}$ - $\delta$ -Werte von **1a** und **2a**, TMS als innerer Standard; **1a** bei 15.08 MHz, **2a** bei 20 MHz; Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$

Es ist zu erkennen, daß vier  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen im Bereich der Alkenkohlenwasserstoffe liegen. Die Verbindung ist also offenkettig. Die bisherigen Strukturelemente ließen die Vermutung zu, daß es sich bei **1a** und **2a** um Derivate des Linalools handelte. Ein Vergleich mit den bekannten Daten des Linalools<sup>2a)</sup> zeigte unterschiedliche Verschiebungswerte bei **1a** und **2a** für C-1, -2 und -9. Durch Addition des  $\alpha$ -Verschiebungsinkrementes einer OH-Funktion (42.9 ppm) in Allylstellung zu den Methylresonanzen C-1 ( $17.15 + 42.9 = 60.05$  ppm) und C-9 ( $25.25 + 42.9 = 68.15$  ppm) des Linalools gelang es, die Position der OH-Gruppe bei **1a** und **2a** festzulegen. Als Modellsubstanzen zur Ermittlung des Allyl-OH-Inkrementes eigneten sich Isobutylen und 2-Methylallylalkohol<sup>3)</sup> (vgl. Abb. 2).

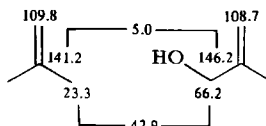


Abb. 2.  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von Isobutylen und 2-Methylallylalkohol

Die Berechnung wies C-9 in **1a** mit einer Verschiebung von  $\delta = 68.9$  als den primären Alkoholkohlenstoff (Triplet im Off-resonance-Spektrum) aus. Die Verschiebung von  $\delta = 61.85$  für C-1 in **2a** zeigte als Substituenten für dieses C-Atom die OH-Funktion an.

Als Zuckeranteil von **3a** und **4a** konnte nach enzymatischer Hydrolyse D-Glucose papierchromatographisch nachgewiesen werden. Im Massenspektrum von **3b** und **4b** trat die für tetraacetylierte Glucose charakteristische Zerfallsfolge<sup>4,5)</sup> auf. Die Anzahl der in **3a** und **4a** enthaltenen Glucoseresste ließ sich aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **3b** und **4b** ermitteln. Es traten die Signale von vier Acetylgruppen zwischen  $\delta = 2.0$  und  $2.13$  auf. Ebenso bestätigte der Molekülpeak  $M^+ m/e = 692$  in den Massenspektren von **3c** und **4c**, daß es sich um einen Glucoseresst handeln muß. Aufgrund der Produkte der Hydrolyse mit einer  $\beta$ -Glucosidase aus *Aspergillus wentii*<sup>6)</sup> sowie der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **3b** und **4b** ergab sich die  $\beta$ -glucosidische Bindung: Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ließ sich für das Proton an C-1 der Glucose, der Verknüpfungsstelle der Glucose mit dem Aglucon, eine Kopplungskonstante von  $J = 7.5$  Hz messen, wie sie für  $\beta$ -glycosidische Bindungen typisch ist. Auch die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen der Signale der anomeren Kohlenstoffe sprechen mit  $\delta = 98.85$  bzw.  $99.1$  für ein  $\beta$ -Glucosid. Für  $\alpha$ -Glucosid-Tetraacetate wären Werte um  $\delta = 96$  typisch, wie eine Inkrementaddition aus den Werten für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylglucoside sowie ihren Tetraacetaten<sup>2b)</sup> ergab.

Die Verknüpfungsstelle der D-Glucose mit dem Aglycon konnte den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren entnommen werden. Der Übergang vom Aglycon zum Glycosid wirkt sich vorwiegend durch sterische Effekte, insbesondere auf die  $\gamma$ -Positionen zum glucosidischen Sauerstoff aus. Da die  $\gamma$ -Positionen der 6-OH-Gruppen in den Spektren von **3b** und **4b** unverändert erscheinen, die in Bezug zur 9-OH-Gruppe  $\gamma$ -ständigen Kohlenstoffe dagegen deutlich weniger abgeschirmt werden (**3b**:  $\delta = 129.9$ , **4b**:  $131.55$ ) als in **1a** und **2a** ( $126.05$  bzw.  $129.05$ ), handelt es sich um C-9-Glucoside (vgl. Abb. 3).

<sup>2)</sup> E. Breitmaier und W. Voelter,  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstraße 1974, <sup>a)</sup> S. 196, 199; <sup>b)</sup> S. 224.

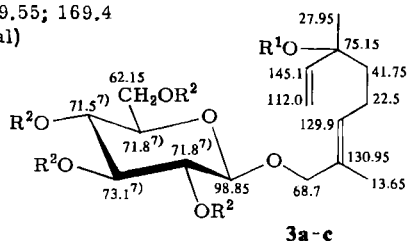
<sup>3)</sup> J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972, S. 71, 82, 188.

<sup>4)</sup> K. Biemann, D. C. De Jongh und H. K. Schnoes, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1763 (1963).

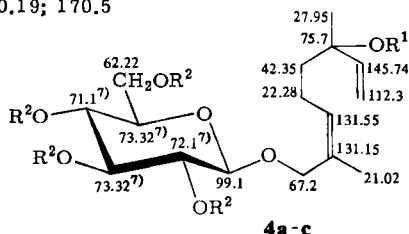
<sup>5)</sup> K. Heyns, H. F. Grützmaier, H. Scharmann und D. Müller, Fortschr. Chem. Forsch. **5**, 448 (1966).

<sup>6)</sup> G. Legler, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **348**, 1359 (1967).

Acetyl-CO: 170.8; 170.4; 169.55; 169.4  
 Acetyl-CH<sub>3</sub>: 20.65 (ein Signal)



Acetyl-CO: 171.49; 171.08; 170.19; 170.5  
 Acetyl-CH<sub>3</sub>: 20.47; 20.61



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>a</b>	H	H
<b>b</b>	H	COCH <sub>3</sub>
<b>c</b>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Abb. 3. <sup>13</sup>C-δ-Werte von **3b** und **4b**, TMS als innerer Standard; 20.0 MHz; Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>

In unserem Arbeitskreis konnte ferner nachgewiesen werden, daß in den Früchten der Quittenart *Chaenomeles japonica* (Rosaceae) das gleiche Glucosid **3a** vorkommt<sup>8)</sup>.

Herr Dr. A. Harz<sup>9)</sup> hat das Gemisch von **3a** und **4a** in unreiner Form zuerst isoliert und auch einige analytische Untersuchungen damit durchgeführt. Für Überlassung seiner Erfahrungen sei ihm hiermit gedankt. Herrn Dr. M. Linscheid, Organisch-Chemisches Institut Köln, danken wir für die Aufnahme von Massenspektren und Herrn Prof. Dr. G. Legler für das Enzympräparat aus *Aspergillus wentii*. Ferner gebührt dem Landesamt für Forschung, Düsseldorf, unser Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Spektrophotometer Perkin-Elmer, Modell 221. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Geräte Varian A 60, EM 360, EM 390 bzw. Bruker WH-90. — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Geräte Varian CFT-20 bzw. Bruker WP-80, WP-60. — Massenspektren: A. E. I. MS 9 (Hochauflösung), Finnegan 3200 und Varian CH 7 (GC-MS-Kopplung). — UV-Spektren: Gerät Cary 17. — Optische Drehung: Perkin-Elmer-Polarimeter 141. — Präparative Gaschromatographie: Pye-Unicam, Modell 104 mit FID. — Analytische Gaschromatographie: Carlo Erba, Modell G. I. mit FID.

Zur Dünnschichtchromatographie verwendete man Kieselgel G (Merck) und Kieselgel F (Woelm). Die R<sub>F</sub>-Werte wurden auf Kieselgel-Fertigfolien F 1500 (Schleicher & Schüll) bestimmt. Die Substanzen wurden mit 30proz. Schwefelsäure und durch 5 min Erhitzen auf 150°C sichtbar gemacht.

<sup>7)</sup> Austauschbare, d. h. nicht eindeutige Zuordnungen.

<sup>8)</sup> A. Gratzfeld, Diplomarbeit, Bonn 1976, unveröffentlicht.

<sup>9)</sup> A. Harz, Diplomarbeit, Bonn 1972.

Zur präparativen Dickschichtchromatographie benutzte man Kieselgel-Fertigfolien G 1510/LS 254 (Schleicher & Schüll). Die Markierung erfolgt mittels Iod. Fließmittel: A = Chloroform/Methanol/Wasser (13.5:5:2), B = Petrolether (90–110°C)/Essigester (1:1), C = Petrolether (90–110°C)/Essigester (1:1.3), D = Methylenchlorid/Methanol (10:0.3), E = Methylenchlorid/Aceton (10:1).

Die Papierchromatographie erfolgte an Papier Whatman Nr. 1 absteigend. Als Sprühreagenz diente Anilinphthalat<sup>10)</sup>. Fließmittel: Essigester/Pyridin/Wasser (3.6:1.1:1.5)<sup>11)</sup>.

Säulenchromatographische Trennungen wurden an Kieselgel (0.063–0.100 mm) und neutralem Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe 1, der Firma Woelm durchgeführt. Fließmittel: G = Chloroform/Methanol/Wasser (13.5:4:2), H = Chloroform/Methanol/Wasser (13.5:7:2)<sup>12)</sup>, I = Petrolether (90–110°C)/Essigester (5:2), J = Methylenchlorid/Essigester (10:1), K = Methylenchlorid/Methanol (10:0.05), L = Petrolether (90–110°C)/Aceton (10:3).

Isolierung von 9- und 1-( $\beta$ -D-Glucopyranosyloxy)linalool (9-Hydroxylinalool-9- und 1-Hydroxylinalool-1- $\beta$ -D-glucopyranosid) (**3a** und **4a**) als Acetate **3b** und **4b**: Durch Extraktion eines käuflichen, wäßrigen Extraktes (1 kg, Rohextrakt der Fa. H. Finzelberg's Nachfolger, Andernach) der Blätter von *Betula alba* mit n-Butanol oder Methanol wurde ein Rohextrakt gewonnen (n-Butanol-Extrakt = a 165 g, Methanol-Extrakt = b 395 g), der an Kieselgel mit Chloroform/Methanol/Wasser steigender Polarität (G, A, H) chromatographiert wurde. Anhaftende Farbstoffe ließen sich durch Filtrieren über Aluminiumoxid abscheiden. Der Extrakt b (17 g) wurde nach erneuter Säulenchromatographie an Kieselgel (System H) acetyliert. Aus dem Rohacetat (21 g) konnten die beiden Glycosidacetate **3b** und **4b** durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit System I und J isoliert werden. Eventuell noch vorhandene Verunreinigungen in **4b** ließen sich durch präparative Dickschichtchromatographie (System E) abtrennen.

Ausb. (b): **3a** 0.0214% (307 mg **3b**/1 kg)

**4a** 0.00765% (110 mg **4b**/1 kg)

Isolierung von 9-Hydroxylinalool (**1a**) und 1-Hydroxylinalool (**2a**): Die Glycosidfraktion (**4g**) wurde nach Filtrieren und wiederholter Säulenchromatographie (Kieselgel, System A und G) des n-Butanolextraktes a erhalten. Die Aglycone **1a** und **2a** isolierte man durch enzymatische Hydrolyse der Glycosidfraktion und säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mit den Systemen L, K und I. **1a** gewann man so in ca. 90proz. Reinheit (GC) und rein nach Silylierung durch präparative Gaschromatographie (OV 101 Säule, 2 m Chromosorb HP-W, 80–100 Mesh, Säulentemp. 100–250°C, Programmrate 4°C/min). **2a** wurde nicht einheitlich erhalten; es trat verunreinigt durch **1a** auf. **1a** und **2a** wurden außerdem auch aus **3b** und **4b** durch Entacetylierung nach Zemplén<sup>13)</sup> und anschließende enzymatische Spaltung gewonnen.

Ausb. (a): **3a** 0.0187% (96.5 mg **1a**/1 kg)

**4a** 0.0076% (39 mg **2a**/1 kg)

Acetylierung von **3a** und **4a**: 17 g oben erhaltene Glycosidfraktion wurden in 100 ml Pyridin gelöst und mit 50 ml Acetanhydrid versetzt. Man ließ 12 h bei Raumtemp. stehen, goß auf ca. 200 g Eis und extrahierte mit Chloroform. Nach Abziehen des Chloroforms ergaben sich 21 g Rohacetat, das säulenchromatographisch aufgetrennt wurde (s. oben).

9-Hydroxylinalool-9-( $\beta$ -D-glucopyranosid-tetraacetat) (**3b**): Farbloses Öl.  $[\alpha]_D^{20} = -11.9^\circ$  (c = 3. CHCl<sub>3</sub>).  $R_F = 0.4$  (Syst. B). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 3540(OH), 1740(C=O), 905 und 990 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>=CH). – MS: m/e = 331 (5%), 271 (3), 229 (3), 211 (2.6), 200 (2.8), 169 (86), 152 (31), 135 (14), 134 (24), 119 (21), 115 (22), 109 (100), 71 (30).

<sup>10)</sup> S. M. Partridge, Nature (London) **164**, 443 (1949).

<sup>11)</sup> P. Colombo, D. Corbetta, A. Pirota, G. Ruffini und A. Sartori, J. Chromatogr. **3**, 343 (1960).

<sup>12)</sup> T. Kawasaki und K. Miyahara, Chem. Pharm. Bull. **11**, 1546 (1963).

<sup>13)</sup> G. Zemplén und E. Pascu, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 1613 (1929).

*1-Hydroxylinalool-1-( $\beta$ -D-glucopyranosid-tetraacetat)* (**4b**): Farbloses Öl.  $[\alpha]_D^{20} = -5.03^\circ$  ( $c = 1.33$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).  $R_F = 0.43$  (Syst. B). — IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3540 (OH), 1740 (C=O), 905 und 990  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2 = \text{CH}$ ). — MS:  $m/e = 331$  (5.8%), 152 (34).

*Entacetylierung von 3b und 4b nach Zemplén*<sup>13)</sup>: 50 mg **3b** (15 mg **4b**) wurden in 5 ml (1.5 ml) wasserfreiem Methanol gelöst. Nach Zugabe von ca. 1 ml (0.3) 0.1 N Natriummethylatlösung wurde 30 min stehengelassen. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Dowex 50 W-X 2 neutralisiert. Nach Einengen wurden 23 mg **3a**, farbloses Öl,  $R_F = 0.4$  (Syst. A) und 6 mg **4a**, farbloses Öl,  $R_F = 0.42$  (Syst. A) erhalten.

*Silylierung von 3a und 4a*<sup>14)</sup>: 10 mg **3a** (**4a**) in 0.8 ml Pyridin wurden mit 0.4 ml Hexamethyldisilazan und 0.4 ml Trimethylchlorosilan unter Feuchtigkeitsausschluss 1 h auf 95°C erhitzt. Sodann wurde mit wasserfreiem Benzol eingedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen und die Lösung filtriert und zur Trockene eingedampft; man erhielt 17 mg **3c** und 16.5 mg **4c**.

*9-Hydroxy-6-O-(trimethylsilyl)linalool-9-(tetra-O-trimethylsilyl- $\beta$ -D-glucopyranosid)* (**3c**): Gelbliches Öl. — MS (GC-MS, gepackte Säule OV 101, 250°C isotherm):  $m/e = 692.3740$  ( $M^+$ , ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{68}\text{O}_7\text{Si}_5$ , 692.3811; 0.03%), 677 ( $M^+ - \text{CH}_3$ ; 0.48), 602 ( $M^+ - \text{TMS}$ ; 0.49), 587 ( $M^+ - \text{TMS}$ ,  $- \text{CH}_3$ ; 0.49), 512 ( $M^+ - 2 \text{TMS}$ ; 0.21), 497 ( $M^+ - 2 \text{TMS}$ ,  $- \text{CH}_3$ ; 0.42), 467 (4), 451 (56), 377 (14), 361 (86.5), 271 (11.8), 217 (100), 204 (58.5), 191 (64.9), 225 (74.7), 147 (38), 135 (57.3), 103 (45.1), 73 (77.8).

*1-Hydroxy-6-O-(trimethylsilyl)linalool-1-(tetra-O-trimethylsilyl- $\beta$ -D-glucopyranosid)* (**4c**): Gelbliches Öl. — MS:  $m/e = 692.3788$  ( $M^+$ , ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{68}\text{O}_7\text{Si}_5$ , 692.3811, 0.8%), 677 (0.89), 6.02 (1.1), 587 (1.3), 467 (1.6), 451 (3.15), 361 (34.1), 271 (52.5), 204 (100), 181 (20.98), 225 (31.3), 135 (49.5), 73 (10.4).

*Enzymatische Hydrolyse von 3a und 4a*: 4 g Glycosidfraktion und 1 g  $\beta$ -Glucosidase aus *Aspergillus wentii* (E. L. 27–67, Röhm u. Haas) wurden in 100 ml Wasser (pH 5, Essigsäure) 3 d bei 39°C stehengelassen. Zur Enzymzerstörung wurde mit Methanol aufgekocht. Die Extraktion mit Chloroform lieferte 1.4 g Aglycongensch. Nach wiederholter Säulenchromatographie wurden erhalten:

87 mg **1a**, farbloses Öl.  $[\alpha]_D^{20} = -1.5^\circ$  ( $c = 0.1$ ; Methanol),  $R_F = 0.35$  (Syst. C). — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 196 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 3100$ ). — IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3605 und 3403 (OH), 990, 920 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}$ ), 840  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{R}_2\text{C} = \text{CHR}$ ). — MS:  $m/e = 152$  ( $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ ; 6%), 137 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ ,  $- \text{CH}_3$ ; 42.5), 134 ( $M^+ - 2\text{H}_2\text{O}$ ; 15), 119 ( $M^+ - 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $- \text{CH}_3$ ; 61), 110 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ ,  $- \text{C}_3\text{H}_6$ ; 53), 71 ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$ ; 67), 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ ; 100). Die Elementarzusammensetzung des Peaks höchster Masse wurde durch Hochauflösung bestimmt:  $m/e = 152.1201$  (ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  152.1201).

35 mg **2a**, farbloses Öl.  $R_F = 0.3$  (Syst. C). — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 196 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 1180$ ). — IR ( $\text{CHCl}_3$ ): siehe vorstehend. — MS:  $m/e = 152.1200$  ( $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ , ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  152.1201; 5.3%), 137 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ ,  $- \text{CH}_3$ ; 8.84), 134 ( $M^+ - 2\text{H}_2\text{O}$ ; 3.49), 119 ( $M^+ - 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $- \text{CH}_3$ ; 9.35), 110 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ ,  $- \text{C}_3\text{H}_6$ ; 10.6), 71 ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$ ; 100), 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ ; 49.1).

*Acetylierung von 1a und 2a*: 35 mg **1a** (5 mg **2a**) in 3 ml Pyridin (0.5 ml) wurden mit 1.5 ml Acetanhydrid (0.25 ml) wie bei **3b** acetyliert. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Syst. J) konnten 40.0 mg **1b** (6 mg **2b**) gewonnen werden.

*9-Hydroxylinalool-9-acetat* (**1b**): Farbloses Öl.  $R_F = 0.36$  (Syst. D). — IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3450, 3600  $\text{cm}^{-1}$  (OH). — MS:  $m/e = 152.1200$  ( $M^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  152.1201; 16.3%), 137 ( $M^+ - \text{CH}_3$ ,  $- \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ; 14.9), 134 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ ,  $- \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ; 5.6), 119 ( $M^+ - \text{CH}_3$ ,  $- \text{H}_2\text{O}$ ,  $- \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ; 18), 110 (19.2), 71 (59), 43 (100).

<sup>14)</sup> G. Wulff, J. Chromatogr. **18**, 285 (1965).

*1-Hydroxylinalool-1-acetat (2b)*: Farbloses Öl.  $R_F = 0.36$  (Syst. D).

*Hydrierung von 1a*<sup>15)</sup>: 7 mg **1a** wurden in Ethanol zu einer 5 min lang vorhydrierten Aufschlämmung von 0.5 mg PtO<sub>2</sub> in Ethanol gegeben und unter Rühren bei Normaldruck und Raumtemp. 15 min hydriert. Die filtrierte Lösung dampfte man ein und reinigte den Rückstand an Kieselgel mit System J. Ausb. 4 mg hydriertes **1a**.

*2,6-Dimethyl-1,6-octandiol (hydriertes 1a)*: Farbloses Öl. – MS (GC-MS, Säule OV 1, lineares Temperaturprogramm 35–250°C):  $m/e = 159$  ( $M^+ - CH_3$ ; 0.75%), 156 ( $M^+ - H_2O$ ; 1.25), 141 ( $M^+ - H_2O, - CH_3$ ; 1.5), 73 ( $C_4H_9O^+$ ; 100), 43 ( $C_3H_7^+$ ; 84).

Berechnung von metastabilen Peaks ( $m''$ ):

$m''$	$M^1$	$M^2$	Diff.
68.3	174	109	65
86.9	174	123	51
114.3	174	141	33
120.8	174	145	29
139.9	174	156	18
145.3	174	159	15

<sup>15)</sup> Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, S. 273.