

- [18] J. H. RUSSEL, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **44**, 1315 (1961), und weitere Lit. daselbst.  
 [19] a) H. MITSUHASHI & T. NOMURA, *Chem. Pharmaceut. Bull. (Japan)* **11**, 1333 (1963); b) H. MITSUHASHI, T. NOMURA & M. FUKUOKA, *Steroids* **4**, 483 (1964).  
 [20] L. F. FIESER, T. GOLAB, HERB. JÄGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **43**, 102 (1960).  
 [21] H. KAUFMANN, P. MÜHLRADT & T. REICHSTEIN, *Helv.* **50**, im Druck (1967).  
 [22] a) H. MITSUHASHI, Y. SHIMIZU, *Steroids* **2**, 373 (1963); b) H. MITSUHASHI, Y. SHIMIZU, T. NOMURA, T. YAMADA & E. YAMADA, *Chem. pharmaceut. Bull. (Japan)* **11**, 1198 (1963).  
 [23] a) K. A. JAEGGI, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **46**, 694 (1963); b) H. MITSUHASHI & Y. SHIMIZU, *Steroids* **2**, 373 (1963); frühere Lit. daselbst.  
 [24] F. SCHAUB, Diss. (Basel 1967), sowie spätere Publikation.  
 [25] J. W. CORNFORTH, *Chemistry & Ind. (London)* **1959**, 602.  
 [26] E. VISCHER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **27**, 1332 (1944).  
 [27] P. STUDER, S. K. PAVANARAM, C. R. GAVILANES, H. LINDE & K. MEYER, *Helv.* **46**, 23 (1963).  
 [28] a) M. GUT & D. A. PRINS, *Helv.* **30**, 1223 (1947); b) H. R. BOLLIGER & P. ULRICH, *Helv.* **35**, 93 (1952).  
 [29] A. HOREAU *et al.*, spätere Publikation.  
 [30] R. TSCHESCHE, P. WELZEL & H.-W. FEHLHABER, *Tetrahedron*, **21**, 1797 (1965).  
 [31] H. AUDIER, M. FÉTIZON & W. VETTER, *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 1971.  
 [32] H. BUDZIKIEWICZ, J. I. BRAUMANN & C. DJERASSI, *Tetrahedron* **21**, 1855 (1965).  
 [33] U. EPPENBERGER, W. VETTER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **49**, 1505 (1966).  
 [34] K. JAEGGI, EK. WEISS, W. WEHRLI & T. REICHSTEIN, *Helv.* **50**, 1201 (1967).  
 [35] T. REICHSTEIN, *Naturwissenschaften* **54**, 53 (1967).  
 [36] H. ALLGEIER, in Vorbereitung.  
 [37] L. SAWLEWICZ, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **50**, 504 (1967).  
 [38] KURT JÄGGI, Diss. (Basel 1966), sowie spätere Publikation.  
 [39] L. MEISTER, Diss. (Basel 1967), sowie spätere Publikation.  
 [40] A. P. MACLENNAN, H. M. RANDALL & D. W. SMITH, *Analyt. Chemistry* **31**, 2020 (1959).  
 [41] L. D. METCALFE, *Nature* **188**, 142 (1960); B. R. BAUMGARDT, *Dep. Bull. Nr. 1, Dep. of Dairy Science, Univ. of Wisconsin, Madison*, June 1964.  
 [42] A. G. LONG, I. R. QUAYLE & R. J. STEDMAN, *J. chem. Soc.* **1951**, 2197.

## 226. Die Glykoside der Wurzeln von *Kanahia laniflora* (FORSSK.) R. BR.

### 2. Mitteilung: Struktur von Kalanosid-H und Kalanosid-K<sup>1</sup>)

Glykoside und Aglykone, 300. Mitteilung<sup>2</sup>)

von B. M. Kapur, H. Allgeier und T. Reichstein

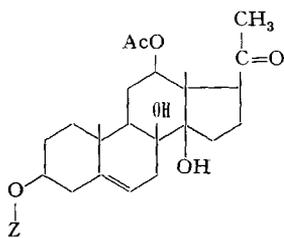
(5. IX. 67)

In vorstehender Mitteilung wurde über die Glykoside der Wurzeln von *Kanahia laniflora* berichtet. Die Hauptmenge dieser Stoffe besteht aus einem komplizierten Gemisch von Esterglykosiden. Es handelt sich um veresterte Pregnanderivate, die mit drei verschiedenen 2-Desoxyzuckern verknüpft sind. Nach saurer und alkalischer Hydrolyse gelang es, die meisten Spaltstücke zu identifizieren. Ausserdem konnten zwei nahezu einheitliche genuine Glykoside isoliert werden, die als Kalanosid-H und Kalanosid-K bezeichnet wurden und von denen das zweite kristallisierte. Hier wird über die Struktur dieser zwei Stoffe berichtet.

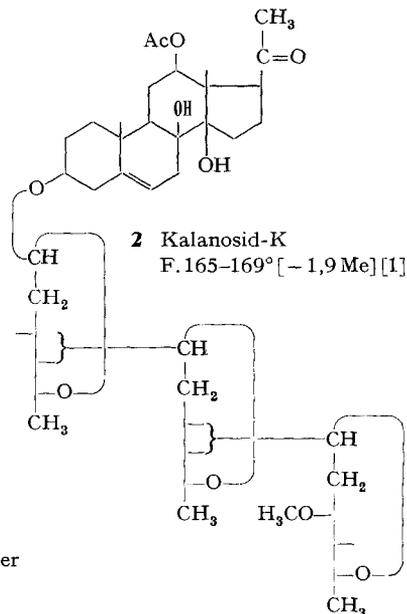
*Kalanosid-H*. Das untersuchte amorphe Präparat enthielt, wie früher erwähnt [1], ausser der Hauptkomponente H noch ca. 20% einer wenig stärker polaren Verunrei-

<sup>1</sup>) Auszug aus der Diss. B. M. KAPUR, Basel 1967.

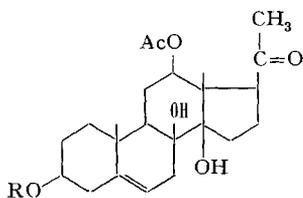
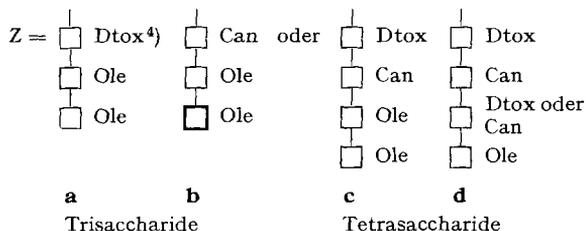
<sup>2</sup>) 299. Mitteilung vorstehend [1].



**1** Kalanosid-H  
amorph  $[+1,4 \text{ Me}]$  [1]<sup>3)</sup>



**2** Kalanosid-K  
F. 165–169°  $[-1,9 \text{ Me}]$  [1]



**3** (R = H) 12-O-Acetyl-isodesacylcynanchogenin  
= 12-O-Acetyl-17-isolineolon  
F. 198–201°  $[+46,7 \text{ Chf}]$ <sup>5)</sup> <sup>6)</sup>  
a = +45° in Dioxan<sup>7)</sup>

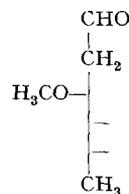
**4** (R = Ac) 3,12-Di-O-acetyl-isodesacylcynanchogenin  
F. 140–141°  $[+63,8 \text{ Me}]$  [1]



**5** D-Digitoxose  
F. 110–112° [4]  
 $[+50,2 \text{ W}]$  [4 b]



**6** D-Canarose  
F. 100–103°  
 $[+19,6 \text{ W}]$  [5]



**7** D-Oleandrose  
F. 62–63°  
 $[-12,5 \text{ W}]$  [6]

Ac = CH<sub>3</sub>CO—. Die Zahlen in langen eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in den vermerkten Lösungsmitteln<sup>8)</sup> an.

<sup>3)</sup> Das Präparat enthielt nach DC noch ca. 20% einer Verunreinigung H1 [1].

<sup>4)</sup> Dtox = Digitoxose, Can = Canarose, Ole = Oleandrose.

<sup>5)</sup> Vgl. exper. Teil dieser Arbeit.

<sup>6)</sup> Vgl. auch MEISTER *et al.* [2].

<sup>7)</sup> a = 0,01 × Amplitude bei der optischen Rotationsdispersion [3]. Wir danken Herrn Dr. F. BURKHARDT, Physiklabor der HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG, Basel, auch hier bestens für die Bestimmung dieses Wertes.

<sup>8)</sup> Abkürzungen für Lösungsmittel usw. vgl. Einleitung zum exper. Teil bei vorstehender Mitteilung [1].

nigung H1. Die Hauptkomponente H ist wahrscheinlich ein Trisaccharid der Teilformel **1a** oder **1b**, wobei es jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden kann, dass ein Gemisch dieser zwei Trisaccharide oder der beiden Tetrasaccharide **1c** und **1d** vorlag. Die angegebene Struktur stützt sich auf das Ergebnis der milden sauren Hydrolyse sowie auf die Spektren. Das UV.-Absorptionsspektrum [1] zeigt Absorptionen im Gebiet der isolierten C=C-Doppelbindung sowie der Ketogruppe. Das IR.-Spektrum (Fig. 2) zeigt u. a. in der Carbonylregion zwei Banden bei ca. 1725 und 1689  $\text{cm}^{-1}$  (Ester und verbrückte Ketogruppe) sowie eine starke Bande bei 1234  $\text{cm}^{-1}$  (Acetoxygruppe) und eine weitere bei 1028  $\text{cm}^{-1}$  (vermutlich ebenfalls Acetoxy). Die Bande bei 1158  $\text{cm}^{-1}$  könnte einer  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ -Gruppe entsprechen [7]. Das NMR.-Spektrum (Fig. 6)

wird unten besprochen. – Die milde saure Hydrolyse [8]<sup>9)</sup> lieferte ein krist. Genin (**3**), das in guter Ausbeute präparativ in reiner Form isoliert werden konnte; im Dünnschichtchromatogramm (DC) konnten daneben in kleinen Mengen noch 17-Isolineolon (vgl. [1]) und Lineolon nachgewiesen werden. Daneben wurden drei Zucker erhalten (nicht präparativ getrennt), die nach Papierchromatogramm (PC), DC sowie Elektropherogramm [9] eindeutig mit Digitoxose (**5**), Canarose (**6**) und Oleandrose (**7**) identifiziert werden konnten; der Fleck der Oleandrose war hierbei jeweils wesentlich stärker als die beiden anderen. Dieselben drei Zucker sind als einzige Kohlehydratbausteine auch aus dem ursprünglichen Gemisch der rohen Glykoside präparativ in Kristallen isoliert und als die D-Formen **5**, **6** und **7** identifiziert worden [1]. Es ist daher nahezu sicher, dass auch im Kalanosid-H diese drei D-Formen vorliegen.

Das aus Kalanosid-H erhaltene reine Genin besitzt höchstwahrscheinlich Formel **3**, wobei weder das Grundgerüst noch die Stellung der Acetoxygruppe streng bewiesen, aber gut begründet sind. Dies ergab sich aus dem Resultat der Acetylierung (nur im Mikromaßstab ausgeführt), wobei das bekannte 3,12-Di-O-acetyl-17-isolineolon (**4**) entstand (nur im PC und DC nachgewiesen). Ein Genin (Präp. LM-15), das mit dem hier isolierten Aglykon **3** identisch war, ist fast gleichzeitig von MEISTER *et al.* [2] aus den Wurzeln von *Xysmalobium dilatatum* (*Asclepiadaceae*) isoliert worden. Das Massenspektrum (vgl. [2]) ist mit der genannten Formel gut vereinbar. Unser Präparat BK-19 gab ein völlig gleiches Massenspektrum. In Fig. 1 geben wir das UV.-, in Fig. 4 das IR.- und in Fig. 5 das NMR.-Spektrum unseres Präparats. Alle diese Spektren sind mit der Formel **3** ebenfalls gut vereinbar. Im NMR.-Spektrum (Fig. 5) erscheint das Proton an C-12 bei 4,62 ppm als X-Teil eines ABX-Systems, was mit einer Acetoxygruppe an C-3 nicht zu vereinbaren wäre. Auch die Berechnung der Lage der Methylsignale nach ZÜRCHER [10]<sup>10)</sup> spricht dafür, dass die Acetoxygruppe

<sup>9)</sup> Unter den angewandten Bedingungen werden praktisch nur die glykosidischen Bindungen von 2-Desoxyzuckern gespalten.

<sup>10)</sup> Der Beitrag der  $17\beta\text{-COCH}_3$ -Gruppe bei  $14\beta$ -Steroiden ist in den Tabellen von ZÜRCHER [10] nicht enthalten, wohl aber in denjenigen von COHEN *et al.* [11]. Wir haben den kombinierten Beitrag für  $14\beta\text{-OH}$ ,  $17\beta\text{-COCH}_3$  verwendet, da diese beiden Gruppen durch eine H-Bindung verbrückt sind. Dieser wurde zu  $\delta = 0,017$  (für 19-Methyl) und  $\delta = -0,025$  (für 18-Methyl) berechnet. Als Basis für die Berechnung diente  $3\beta, 12\beta$ -Diacetoxy- $14\beta$ -hydroxy-20-oxo-pregnan (Präp. AL 660), das in  $\text{CDCl}_3$  (Messung R-218) beide Methylgruppen bei  $\delta = 0,975$  ppm zeigte<sup>11)</sup>.

<sup>11)</sup> Wir danken Herrn PD Dr. R. F. ZÜRCHER, CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, auch hier bestens für die Aufnahme dieses Spektrums. Hierzu diente ein modifizierter VARIAN-Spektrograph, Modell V-4302, bei 60 MHz. Interner Standard: Tetramethylsilan.

sich in 12-Stellung befindet. Der positive COTTON-Effekt mit  $\alpha = +45^\circ$ ) zeigt, dass 17 $\beta$ -Konfiguration vorliegt [3].

Zur Ableitung der Formel des genuinen Glykosids **1** war ausser seinem NMR.-Spektrum (Fig. 6) die partielle saure Hydrolyse aufschlussreich, ähnlich wie sie früher für andere Glykoside von Oligosacchariden dieser Art beschrieben wurde [12]. In unserem Fall erwies es sich aber als vorteilhaft, 0,001N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 50-proz. Dioxan bei 35° zu verwenden. Unter diesen Bedingungen erschien zuerst (nach ca. 3 Tagen) nur der Fleck von Oleandrose (**7**), erst nach 7 bzw. 8 Tagen begannen die Flecke von Canarose (**6**) und Digitoxose (**5**) aufzutreten, wobei derjenige der Canarose etwas früher bemerkbar war (vgl. exper. Teil). Im NMR.-Spektrum (Fig. 6) ist in der CH<sub>3</sub>O-Region nur ein Signal bei  $\delta = 3,37$  ppm sichtbar, dessen Intensität mindestens zwei Methoxylgruppen entspricht. Auch die Methoxylbestimmung nach ZEISEL (vgl. [1]) spricht dafür, dass das Präparat mehr als eine Methoxylgruppe enthält. Wir glauben daher, dass die Hauptkomponente, also Kalanosid-H, zwei Oleandrosereste sowie einen Digitoxose- oder Canarose-Rest (entsprechend der Teilformel **1a** oder **1b**) enthält, während die in unserem Präparat anwesende Verunreinigung H1 keinen oder nur einen Oleandrose-Rest und dafür zwei nicht methylierte Zucker (Digitoxose oder Canarose) besitzt. Dazu passt auch die etwas stärkere Polarität von H1 im Vergleich zu H im DC. Wie eingangs erwähnt, ist es aber nicht völlig auszuschliessen, dass bei Kalanosid-H ein Tetrasaccharid-Derivat entsprechend den Teilformeln **1c** mit der Verunreinigung **1d** vorliegt.

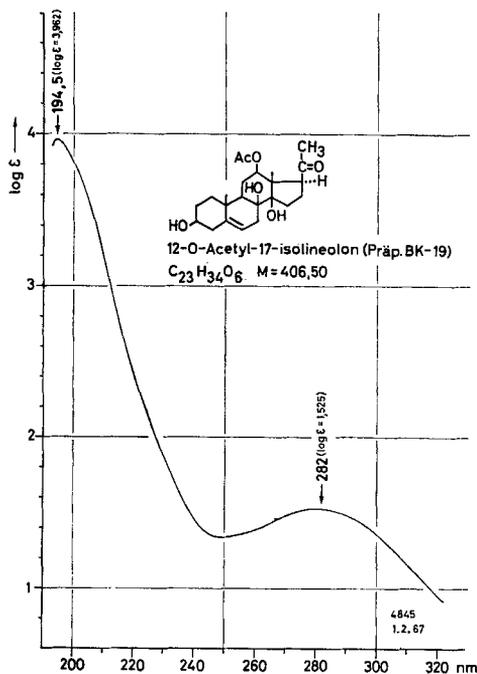


Fig. 1. UV.-Absorptionsspektrum von 12-O-Acetyl-isodesacylcynanchogenin = 12-O-Acetyl-17-isolineolon (**3**) (Präp. BK-19, Smp. 198–201°<sup>12)</sup>.

<sup>12)</sup> Aufgenommen von Herrn K. AEGERTER im Spektallabor unseres Instituts auf einem BECKMAN-Spektrophotometer, Modell DK 2.

*Kalanosid-K*. Dieses gut kristallisierte Präparat war nach PC und DC einheitlich. Wir glauben, dass ihm die Formel **2** zukommt, die aber noch nicht streng bewiesen ist. Sie stützt sich auf ganz analoge Befunde wie diejenige des Kalanosids-H. Das UV.-Absorptionsspektrum [1] war äusserst ähnlich demjenigen des Genins **3**. Das IR.-Spektrum (Fig. 3) ähnelte sehr demjenigen von Kalanosid-H. – Die milde saure Hydrolyse lieferte dasselbe Genin **3**, das wiederum isoliert und mit dem erwähnten Präparat LM-15 von MEISTER *et al.* [2] identifiziert werden konnte. Im PC konnte daneben wieder die Bildung kleiner Mengen von 17-Isolineolon und Lineolon beobachtet werden. Als Zucker wurden wieder Digitoxose (**5**), Canarose (**6**) und Oleandrose (**7**) gefunden (nur durch PC, DC und Papierelektrophorese identifiziert). Auch hier erschien der Fleck der Oleandrose am stärksten, doch war der Unterschied weniger deutlich. Bei der stufenweisen Hydrolyse trat der Fleck der Oleandrose wieder zuerst auf, dann folgten die zwei Flecke von Digitoxose und Canarose fast gleichzeitig, so

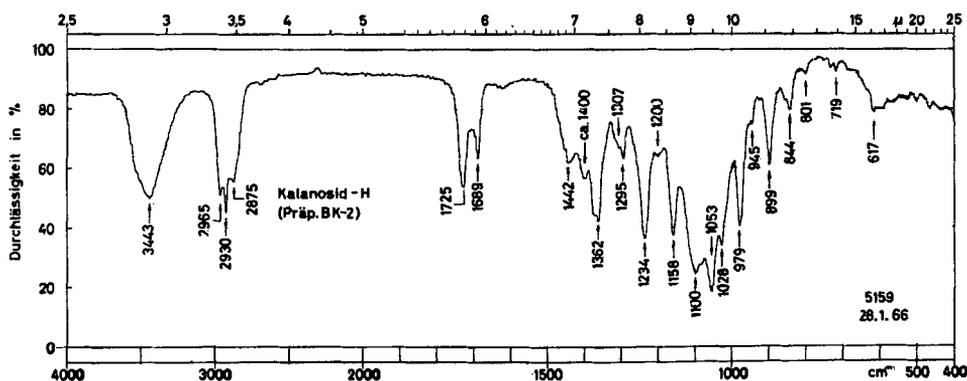


Fig. 2. IR.-Spektrum von Kalanosid-H (1), amorph (Präp. BK-2), enthält noch ca. 20% einer Verunreinigung H1, fest (0,80 mg) in ca. 300 mg KBr<sup>13)</sup>.

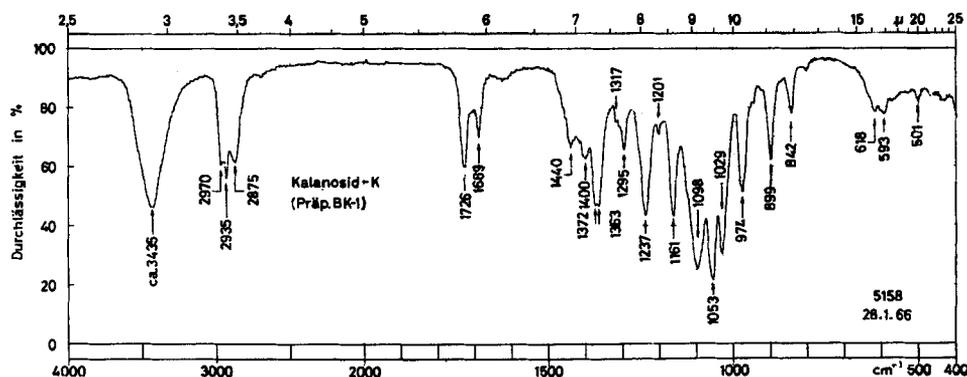


Fig. 3. IR.-Spektrum von Kalanosid-K (2) (Präp. BK-1), Smp. 165–169°, fest (0,65 mg) in ca. 300 mg KBr<sup>13)</sup>.

<sup>13)</sup> Aufgenommen von Herrn K. AEGERTER auf einem PERKIN-ELMER Zweistrahl-Gitter-Spektrophotometer, Modell 125.

dass über die genaue Anordnung dieser zwei Zucker nichts Sicheres ausgesagt werden kann. – Die Analyse des Kalanosids-K passte gut auf die Formel des Trisaccharid-Glykosids **2**, entsprechend einem Monohydrat  $C_{42}H_{66}O_{15} \cdot H_2O$  mit einer Methoxylgruppe [1]. Auch im NMR.-Spektrum (Fig. 7) sind die beobachteten Signale am

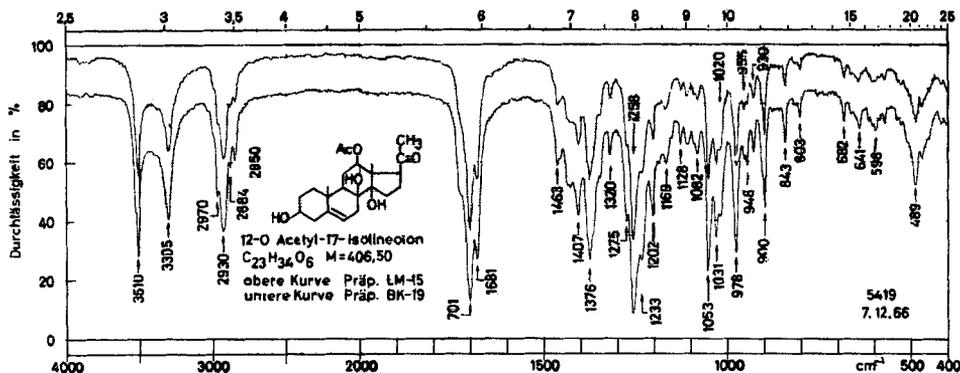


Fig. 4. IR-Spektrum von 12-O-Acetyl-isodesacylcynanchogenin = 12-O-Acetyl-17-isolineolon (**3**). Obere Kurve: Präp. LM-15 aus *Xysmalobium dilatatum* [2], Smp. 199–201°; untere Kurve: Präp. BK-19 aus *Kanahia laniflora*, Smp. 198–201°; jeweils 0,80 mg fest in ca. 300 mg KBr<sup>13</sup>).

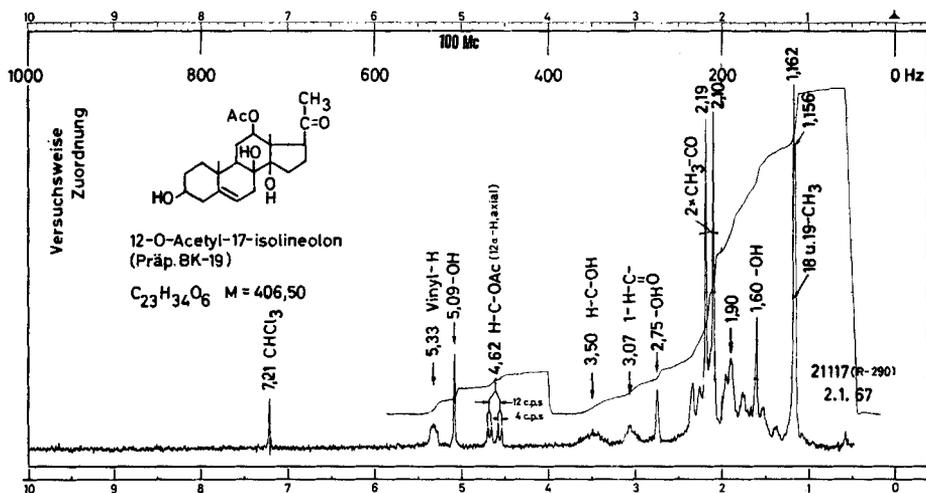


Fig. 5. Protonenresonanzspektrum von 12-O-Acetyl-isodesacylcynanchogenin = 12-O-Acetyl-17-isolineolon (**3**), Präp. BK-19 aus *Kanahia laniflora*, Smp. 198–201° (krist. aus Aceton),  $C_{23}H_{34}O_6$  (406,50), in  $CDCl_3$  bei 100 MHz<sup>14</sup>) mit versuchsweiser Zuordnung der Signale.

Die mit HO- bezeichneten Signale verschwinden bei Zugabe von  $D_2O$ . Für die Lage der Signale der angulären Methylgruppen berechnen sich nach ZÜRCHER [10]<sup>10</sup> für Formel **3**:  $\delta = 1,200$  (18-Methyl) und  $\delta = 1,233$  (19-Methyl); für das isomere 3-O-Acetylderivat würden sich folgende Werte berechnen:  $\delta = 1,259$  (18-Methyl) und  $\delta = 1,225$  (19-Methyl).

<sup>14</sup>) Wir danken Herrn Dr. F. STUBER, Physiklaboratorium der CIBA AKTIENGESellschaft, Basel, auch hier bestens für die Aufnahme dieses Spektrums. Dazu diente ein VARIAN-Spektrograph, Modell HA-100. Interner Standard = Tetramethylsilan.

besten mit einer solchen Struktur vereinbar. Auch die merklich stärkere Polarität von K im Vergleich zu H im PC (vgl. Fig. 6 bei [1]) wäre mit den Teilformeln **1a** bzw. **1b** und **2** gut erklärbar.

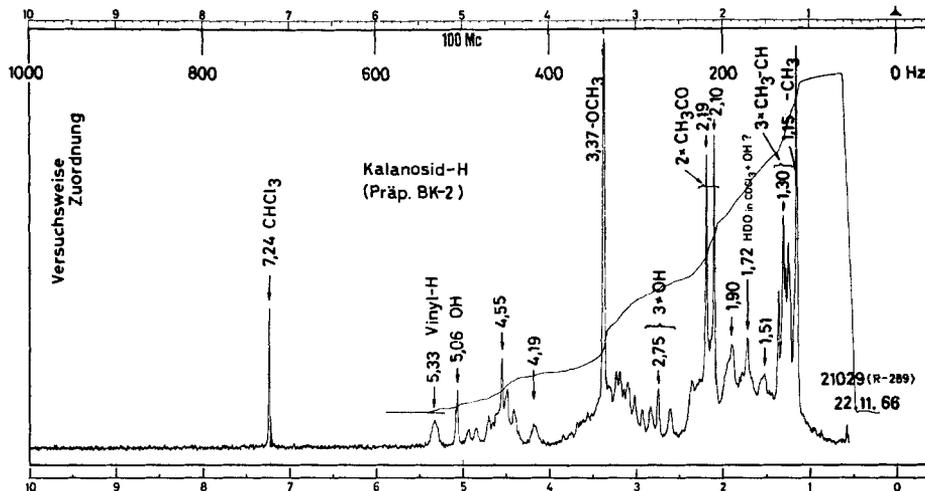


Fig. 6. Protonenresonanzspektrum von Kalanosid-H (**1**), amorph (Präp. BK-2, mögliche Bruttoformeln  $\text{C}_{43}\text{H}_{68}\text{O}_{15}$  (824,97) oder  $\text{C}_{49}\text{H}_{78}\text{O}_{18}$  (955,11)), in  $\text{CDCl}_3$  bei 100 MHz<sup>14</sup>) mit versuchsweiser Zuordnung der Signale.

Die mit HO- bezeichneten Signale verschwinden nach Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$ . Die Integration der Methylsignale erlaubt keine sichere Entscheidung, ob 3 oder 4 Zucker-Methylgruppen vorliegen. Das Resultat spricht jedoch eher für das Vorliegen von 3 Zucker-Methylgruppen, entsprechend einem Trisaccharid.

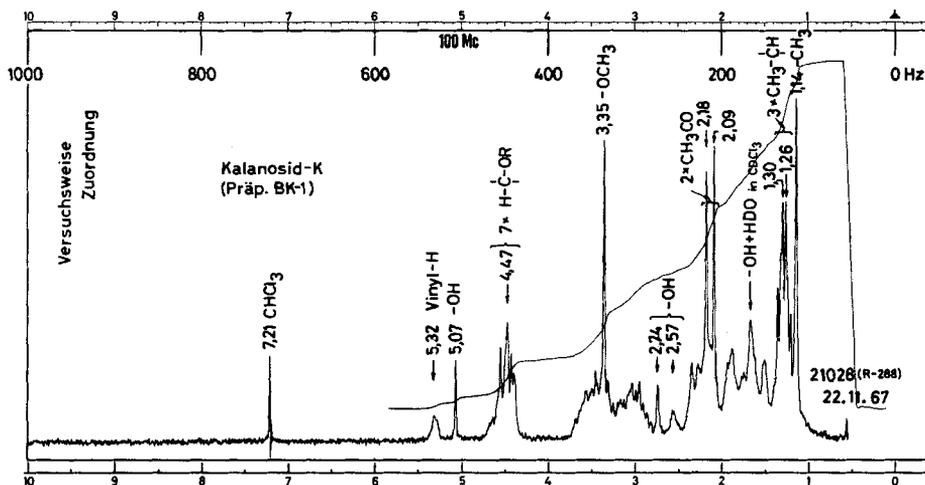


Fig. 7. Protonenresonanzspektrum von Kalanosid-K (**2**), Präp. BK-1, Smp. 165–169°, vermüllichte Bruttoformel  $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{O}_{15}$  (810,94), in  $\text{CDCl}_3$  bei 100 MHz<sup>14</sup>) mit versuchsweiser Zuordnung der Signale.

Die mit HO- bezeichneten Signale verschwinden nach Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$ .

Nicht bewiesen ist die Verknüpfung zwischen Zucker und Aglykon und die Bindungsart der Zucker untereinander. Wie erwähnt liegen höchstwahrscheinlich die D-Formen der Zucker vor. Es ist deshalb anzunehmen, dass eine  $\beta$ -glykosidische Verknüpfung zwischen Zucker und Aglykon vorliegt, was in der Formel **2** antizipiert ist.

*Schlussfolgerungen.* Auf Grund der abgeleiteten Teilformeln für Kalanosid-H (vermutlich **1a** oder **1b**) und Kalanosid-K (vermutlich **2**) besitzen diese Stoffe einen ähnlichen Bau wie er für zahlreiche andere Esterglykoside aus Asclepiadaceen abgeleitet wurde (vgl. z. B. [2] [12b] [12c] [13]). Es ist zu vermuten, dass auch das Desacetylmetaplexigenin und die anderen in derselben Pflanze aufgefundenen Genine darin in ähnlicher Form vorkommen, also als veresterte Glykoside von Oligosacchariden.

Der eine von uns (B. M. K.) dankt der EIDGENÖSSISCHEN STIPENDIENKOMMISSION FÜR AUSLÄNDISCHE STUDIERENDE für ein Stipendium, das ihm die Ausführung dieser Arbeit in Basel ermöglichte. Ferner danken wir dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Angaben.* Abkürzungen für Lösungsmittel usw. vgl. Einleitung zum exper. Teil der vorstehenden Mitteilung [1].

*Milde saure Hydrolyse von Kalanosid-H (Präp. BK-2).* 150 mg Kalanosid-H wurden in 6 ml Me gelöst, mit 6 ml 0,1N  $H_2SO_4$  versetzt und 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Dann wurden zweimal 6 ml W zugegeben und jeweils im Vakuum konzentriert, um das Me zu entfernen. Zur Hydrolyse eventuell vorhandener Methylglykoside liess man 2 Std. bei 60° stehen. Anschliessend wurde 3mal mit je 30 ml Chf ausgeschüttelt, die Chf-Phasen mit 8 ml W, 2N  $Na_2CO_3$ -Lösung und zweimal mit W gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingedampft: 69 mg Schaum, der nach DC (System Be-An-(2:1)) ausser einem Hauptfleck noch Lineolon, 17-Isolineolon und 2 andere, sehr schwache Flecke enthielt. Das Rohprodukt wurde an 30 g  $SiO_2$  nach DUNCAN [14] chromatographiert. Fließmittel Eg-Cy-(1:1), 15 ml/Fr/6 Min.: Fr 1-39 gaben 4,3 mg Schaum, die nicht untersucht wurden. Fr 40-50 lieferten 40 mg Schaum, der aus An 18 mg Nadeln gab, Smp. 198-201°, und 13 mg Nadeln, Smp. 197-200°. Die Substanz war nach Smp., PC, Färbung mit  $SbCl_5$ , IR.- und Massenspektrum mit Präp. LM-15 [2] (= 12-O-Acetyl-17-isolineolon) identisch.

Die wässrige Phase wurde hier nicht untersucht. Dafür wurden 10 mg Kalanosid-H in 0,5 ml Me gelöst, mit 0,5 ml 0,1N  $H_2SO_4$  versetzt und 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Es wurde wie oben aufgearbeitet. Die wässrige Phase gab nach Neutralisation mit frisch gefälltem  $BaCO_3$  5 mg Zuckersirup, der im PC (Systeme To-Bu-(4:1)/W und To-Mek-(1:1)/W), DC (System Chf-Me-(9:1)) und Elektropherogramm [9] untersucht wurde. Es konnten Oleandrose, Canarose und Digitoxose nachgewiesen werden.

*Sehr milde saure Hydrolyse von Kalanosid-H.* 5 mg Kalanosid-H wurden in 0,25 ml Dioxan-W-(1:1) gelöst, mit 0,25 ml 0,002N  $H_2SO_4$  versetzt und bei 35° stehengelassen. Zur Kontrolle im DC wurden Proben von je 0,008 ml entnommen und direkt auf die Platte aufgetragen. Nach 17 Std. trat ein schwacher Fleck bei Oleandrose auf, der nach drei Tagen recht stark war. Nach 7 Tagen erschien ein schwacher Fleck bei Canarose, nach 8 Tagen trat ein Fleck bei Digitoxose auf. Weitere Flecke erschienen nicht mehr.

*Mikro-Acetylierung von 12-O-Acetyl-17-isolineolon (3) (Präp. BK-19).* 0,8 mg 12-O-Acetyl-17-isolineolon wurden in 0,04 ml abs. Py und 0,025 ml  $Ac_2O$  gelöst, 2 Tage bei 20° stehengelassen und direkt im PC und DC untersucht. Das Reaktionsprodukt war mit authentischem 3,12-Di-O-acetyl-17-isolineolon (Präp. BK-20) [1] identisch.

*Milde saure Hydrolyse von Kalanosid-K.* 100 mg Kalanosid-K vom Smp. 165-169° wurden in 4 ml Me und 4 ml 0,1N  $H_2SO_4$  gelöst und weiter wie oben bei der Hydrolyse von Kalanosid-H behandelt. Es resultierten 45 mg Schaum, der nach DC hauptsächlich aus 12-O-Acetyl-17-isolineolon und wenig 17-Isolineolon und Lineolon bestand. Daneben traten noch drei weitere, recht schwache Flecke auf. Das Material ging leider verloren.

Die wässrige Phase mit den Zuckern wurde hier nicht untersucht. Dafür wurden 10 mg Kalanosid-K wie bei der Hydrolyse von Kalanosid-H behandelt und die wässrige Phase im DC, PC und Elektropherogramm untersucht. Es traten wiederum 3 Flecke mit den gleichen Laufstrecken wie Oleandrose, Canarose und Digitoxose auf.

*Sehr milde saure Hydrolyse von Kalanosid-K.* Die Substanz war in Dioxan-W-(1:1) sehr schlecht löslich. Deshalb löste man 5 mg Kalanosid-K in 0,5 ml 0,01N methanolischer  $H_2SO_4$  (1% W) bei 20°. Es wurden Proben zu je 0,008 ml entnommen. Nach 20 Std. trat ein schwacher Fleck bei Oleandrose auf. Nach 17 Tagen erschienen gleichzeitig zwei weitere Flecke von Dixitoxose und Canarose. Nach 19 Tagen war der Digitoxose-Fleck etwas stärker als jener von Canarose.

#### SUMMARY

The total acidic hydrolysis of kalanoside-H and kalanoside-K yielded 12-O-acetyl-17-isolineolon as well as three sugars: oleandrose, canarose and digitoxose. From partial hydrolysis and UV., IR. and NMR. spectral data, it could be concluded that kalanoside-H is probably a trisaccharide glycoside having the partial formula **1a** or **1b**, and similarly that kalanoside-K has probably the partial formula **2**.

Institut für organische Chemie der Universität Basel

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. M. KAPUR, H. ALLGEIER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **50**, 2147 (1967).
  - [2] L. MEISTER, Diss. Basel 1967, und spätere Publikation L. MEISTER, H. KAUFMANN, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, *Helv.*, in Vorbereitung.
  - [3] C. DJERASSI, «Optical Rotatory Dispersion», McGraw-Hill Book Co., Inc. (New York 1960); P. CRABBÉ, «Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry», Holden-Day (San Francisco 1965).
  - [4] a) M. GUT & D. A. PRINS, *Helv.* **30**, 1223 (1947); b) H. R. BOLLIGER & P. ULRICH, *Helv.* **35**, 93 (1952).
  - [5] P. STUDER, S. K. PAVANARAM, C. R. GAVILANES, H. LINDE & K. MEYER, *Helv.* **46**, 23 (1963).
  - [6] E. VISCHER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **27**, 1332 (1944).
  - [7] M. ROTH, G. SAUCY, R. ANLIKER, O. JEGER & H. HEUSSER, *Helv.* **36**, 1908 (1953).
  - [8] S. RANGASWAMI & T. REICHSTEIN, *Helv.* **32**, 939 (1949).
  - [9] H. KAUFMANN, P. MÜHLRADT & T. REICHSTEIN, *Helv.*, in Vorbereitung.
  - [10] R. F. ZÜRCHER, *Helv.* **44**, 1380 (1961); **46**, 2054 (1963).
  - [11] A. J. COHEN & S. ROCK, *Steroids* **3**, 243 (1964).
  - [12] a) F. KAISER, E. HAACK & H. SPINGLER, *Liebigs Ann. Chem.* **603**, 75 (1957); b) M. L. LEWBART, W. WEHRLI, H. KAUFMANN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **46**, 517 (1963); c) G. R. DUNCAN, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **48**, 649 (1965).
  - [13] L. SAWLEWICZ, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **50**, 530 (1967); K. A. JAEGGI, EK. WEISS, W. WEHRLI & T. REICHSTEIN, *Helv.* **50**, 1201 (1967); A. BHATNAGAR, H. KAUFMANN, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **51** (1968), in Vorbereitung.
  - [14] G. R. DUNCAN, *J. Chromatogr.* **8**, 37 (1962).
-