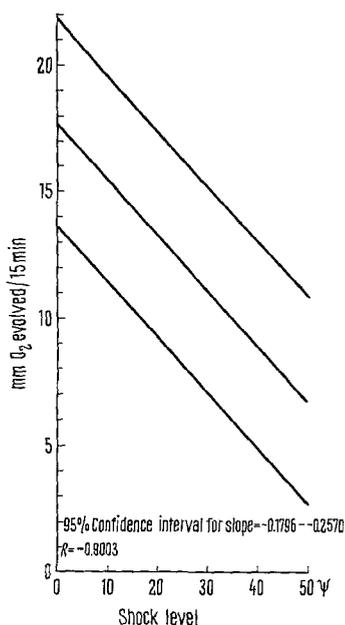


in a single layer of wet cheesecloth and carefully placed in a loose circle following the inner circumference of the test chamber of the shock tube in order to reduce fracturing of the plants during their brief exposure to shock. Plants fractured readily at the 50 ψ shock level, thus limiting the number of plants that were studied at this shock level. The plants, which displaced from 4–6 ml of water, were cut from their stem bases to a length of 7 inches, and were placed in a weak nutrient solution that contained 0.5% sodium bicarbonate. The intensity of light from an incandescent source was saturating (150–190 ft-c), and the temperature was maintained at 21.5–22 °C.

Results and discussion. Shock inhibited oxygen evolution in *Elodea* 27% after a 20 ψ exposure, 44% after 40 ψ , and 74% after 50 ψ . The inhibitory effect of shock measured in plants shocked at 40 ψ persisted for at least 5 h after shock. This finding is in contrast to those for photosynthetic response under prolonged partial pressures, which is known to be rapidly produced and completely reversible when the plant is restored to ambient atmospheric conditions⁸.



Regression of oxygen evolution on shock level showing the 95% confidence belts.

The results of the multiple regression analysis, shown in the Figure, indicate that oxygen evolution was significantly reduced by shock treatment, and that the inhibitory effect of shock on photosynthetic response is apparently graded and more pronounced at higher shock levels. The large correlation coefficient (R) indicates a strong relationship between shock and photosynthetic response and suggests that measurements of this response could be used for detecting underground explosions if the explosions produced a significant air pressure wave. Accordingly, assays of samples from an appropriately designed grid could serve to locate the epicenter at the explosion and also provide estimates of the magnitude of the pressure source⁹.

Résumé. Une augmentation rapide de la pression, produit comme une rafale d'air dans un tube de choc réduit chez *Elodea* la photosynthèse à 27% après une exposition de 20 ψ , à 44% après une exposition de 40 ψ , et à 74% après une exposition de 50 ψ (1,21, 2,41, et 3,02 kg/cm² respectivement).

SYLVIA A. MURRAY

1522 Willow Street, Alameda (California 94501, USA),
12 January 1970.

- ¹ E. BULLARD, *Scient. Am.* 215, 19 (1966).
- ² C. L. NEWCOMBE, A literature study of biological effects from shock waves and of organisms that may serve as biological indicators of underground nuclear detonations. U.S. Naval Radiol. Defense Laboratory, San Francisco, California. USNRDL-TR-774 (1964).
- ³ C. L. NEWCOMBE, An experimental study of shock effects on surface and subsurface organisms. U.S. Naval Radiol. Defense Lab. San Francisco, California. USNRDL-TRC-69-23 (1969).
- ⁴ J. A. TURNER, M. TODD and E. G. BRITAIN, *Aust. J. biol. Sci.* 9, 494 (1956).
- ⁵ O. BJÖRKMAN, *Physiologia Pl.* 19, 618 (1966).
- ⁶ S. A. MURRAY, *Experientia* 26, 319 (1970).
- ⁷ L. J. AUDUS, *Ann. Bot.* 4, 819 (1940).
- ⁸ J. A. TURNER and E. G. BRITAIN, *Biol. Rev.* 37, 130 (1962).
- ⁹ Acknowledgements. This study has been conducted under the direction of Professor CURTIS L. NEWCOMBE, Director of the Frederic Burk Foundation Research Center, San Francisco State College and supported by the U.S. Department of the Interior, Geological Survey, under Contract No. 14-08-0001-10926. Thanks are also expressed to Dr. HANSFORD T. SHACKLETTE of the Geological for making this study possible and for his helpful suggestions.

Desazetylierung von Cardenoliden mit der Zinkazetatmethode¹

Die Verwendung von Zinkazetat zur Desazetylierung von Lignanglukosiden wurde von KUHN und v. WARTBURG² beschrieben. Die Autoren erwähnten dabei, dass sich Digitoxin-tetraacetat und Proscillaridin A-triacetat ebenfalls auf diese Weise entazetylieren liessen. Nachfolgend wird über die Anwendung der Methode bei azetylierten Cardenoliden berichtet, die sich mit den gebräuchlichen alkalischen Reagenzien (KHCO₃, NaOH, Bariummethylat) nur mit ziemlich unbefriedigenden Resultaten desazetylieren lassen. (Unvollständige Verseifung, sehr langsame Reaktion, Bildung von Isoverbindungen, Verharzungen.)

Als Beispiele seien hier folgende Desazetylierungen angeführt:

1. Digitalinum verum-hexaacetat (I) → Digitalinum verum (II)
2. Lanatosid B → Desacetyl-lanatosid B (= Purpureaglykosid B)
3. k-Strophanthosid-heptaacetat → k-Strophanthosid

¹ 56. Mitteilung über Herzglykoside. 55. Mitt. s. *Helv. chim. Acta* 57, 1317 (1968).

² M. KUHN und A. v. WARTBURG, *Helv. chim. Acta* 57, 163 (1968).

1. *Digitalinum verum-hexaacetat* (I) \rightarrow *Digitalinum verum* (II). *Digitalinum verum* (II) kann mit der Zinkazetatmethode ohne Einsatz von Fermenten in einer Stufe aus dem Hexaacetat I hergestellt werden.

Zur Isolierung von II aus Pflanzenextrakten wird üblicherweise zuerst das gut kristallisierende Hexaacetyl-derivat I hergestellt. Die Abspaltung der Azetylgruppen mit KHCO_3 in Methanol liefert jedoch kein azetylfreies Produkt. Man erhält immer vorwiegend das Monoazetat III oder ein Gemisch aus III und dem Diazetat IV³, woraus dann mit Schneckenferment II und Strospeid (= Desgluco-II) als Gemisch erhalten werden. Führt man die Fermentierung von III mit einem wässrigen Auszug aus Schneckenfermentpulver durch, so wird die Glukosidbindung gar nicht angegriffen, man erhält ausschliesslich die erwünschte Substanz II⁴. Da die Herstellung von Schneckenfermentpulver jedoch sehr langwierig ist, die käuflichen Präparate kostspielig und nur beschränkt haltbar sind, ist die Zinkazetatmethode zur Herstellung von II vorteilhafter, indem sie die Möglichkeit bietet, jederzeit in einer Stufe von I zu II zu gelangen. Zu diesem Zweck wird eine methanolische Lösung von I ca. 48 h mit wasserfreiem Zinkazetat am Rückfluss gekocht, auf ca. 1/3 des Volumens eingengt, mit der gleichen Menge Wasser versetzt und unter Zugabe von etwas Eisessig mit Chloroform-Isopropanol 3:2 (v/v) erschöpfend extrahiert. Der organische Extrakt wird nach dem Eindampfen an viel Kieselgel chromatographiert (Chloroform-Methanol-Wasser 70:25:5 + ca. 2% Methanol bis zur Klärung). Durch Kristallisation der entsprechenden Fraktionen aus Methanol-Wasser 1:1 erhält man II in ca. 30% der Th. Das isolierte *Digitalinum verum* II entsprach den in der Literatur angegebenen physikalisch-chemischen Daten⁵, war gemäss IR- und NMR-Spektren frei von Azetylgruppen und im Dünnschichtchromatogramm mit einer authentischen Probe⁶ identisch.

Neben II wurden folgende Nebenprodukte isoliert oder nachgewiesen:

- Spuren Diazetat, wahrscheinlich IV.
- Monoazetat III (isoliert).
- 16-Anhydrodigitalinum verum (wahrscheinlich). Verursacht als Verunreinigung in II im UV eine Schulter

zwischen 270–280 nm. Die Substanz ist polarer als III und weniger polar als II, was mit den Literaturangaben⁴ übereinstimmt.

- Isoverbindungen (nicht isoliert). Die schlechte Ausbeute an II beruht zu einem beträchtlichen Teil auf der Bildung von Isoverbindungen (geben mit Tetranitrodiphenyl keine Blaufärbung).

2. *Lanatosid B* \rightarrow *Desacetyl-lanatosid B*. Bei *Lanatosid B* lässt sich die Azetylgruppe mit der Zinkazetatmethode schneller bzw. schonender als mit Bikarbonat oder Alkali verseifen. *Desacetyl-lanatosid B* wurde in einer Ausbeute von 80% der Th. isoliert; seine Reinheit entsprach derjenigen des eingesetzten Ausgangsmaterials (mittels quantitativer Papierchromatographie bestimmt); Dünnschichtchromatographie und Drehung ergaben Identität mit authentischem Material. Als Nebenprodukte wurden ca. 1% Gitoxigenin sowie Isoverbindungen nachgewiesen, letztere jedoch in wesentlich geringeren Mengen als bei der Desazetylierung von I zu II. Die chromatographische Reinigung des Reaktionsproduktes war hier unnötig.

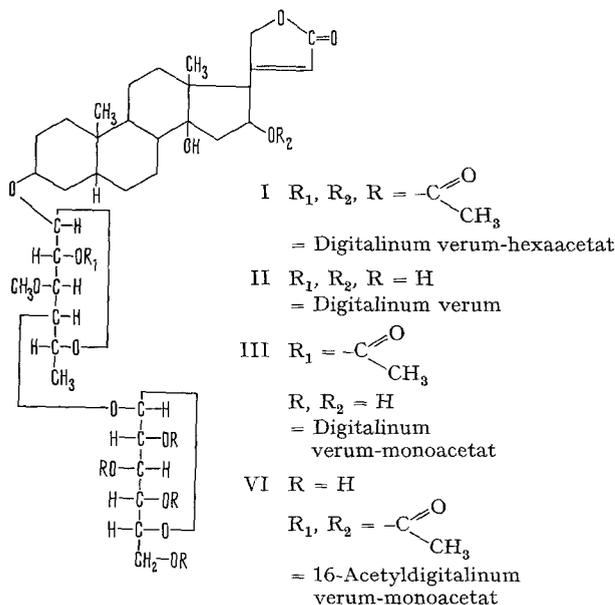
3. *k-Strophanthosid-heptaacetat* \rightarrow *k-Strophanthosid*. Ähnlich dem *Digitalinum verum* wird auch das *k-Strophanthosid* am besten in Form der perazetylierten Verbindung aus dem Pflanzenextrakt isoliert. Die Desazetylierung von *k-Strophanthosid-heptaacetat* mit Bariummethylat wurde schon 1937 von STOLL et al.⁷ beschrieben, sie verläuft nahezu quantitativ, ist jedoch sehr heikel zu handhaben.

Wegen der schlechten Löslichkeit des Heptaazetates in Methanol musste die Desazetylierung mit Zinkazetat in Methanol-Azeton durchgeführt werden; sie verlief gemäss dünnschichtchromatographischer Kontrolle relativ schnell (ca. 30 h), ergab jedoch beträchtliche Mengen schwerlöslicher Isoverbindungen, so dass die Ausbeute an *k-Strophanthosid* bedeutend tiefer lag als bei der Bariummethylat-Verseifung. Die Zinkazetatmethode ist unter den erwähnten Reaktionsbedingungen nicht zu empfehlen.

Summary. Some examples of transesterifications of cardenolidacetates to acetyl-free glycosides with zincacetate are reported. The method is advantageous for the deacetylation of acetates with base-resistant acetyl groups or with special base sensitivity.

E. ABISCH und J. BINKERT

Chemisch-pharmazeutische Laboratorien der Sandoz AG, CH-4002 Basel (Schweiz), 26. Januar 1970.



³ A. OKANO, K. HOJI, T. MIKI und A. SAKASHITA, Chem. pharm. Bull., Japan 7, 627 (1959), frühere Literatur angegeben.

⁴ K. MIYATAKE, A. OKANO, K. HOJI, T. MIKI und A. SAKASHITA, Chem. pharm. Bull., Japan 7, 634 (1959). (Als Beispiel angeführt 16-Anhydrodigitalinum verum-monoacetat gab 16-Anhydrodigitalinum verum.)

⁵ W. RITTEL, A. HUNGER und T. REICHSTEIN, Helv. chim. Acta 35, 434 (1952).

⁶ Wir danken Herrn Prof. T. REICHSTEIN, Basel, für die Vergleichssubstanz.

⁷ A. STOLL, J. RENZ und W. KREIS, Helv. chim. Acta 20, 14f (1937).