

R. RTILSYNTHESE VON GIBBERELLIN- A_1 -O(3)- β -D-GLUCOPYRANOSID⁺)

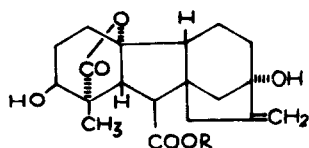
G. Schneider

Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 401 Halle (Saale), Deutsche Demokratische Republik

(Received in Germany 24 July 1972; received in UK for publication 31 August 1972)

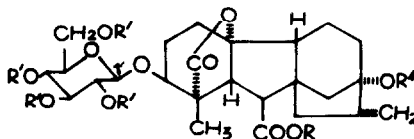
Aus Pflanzen konnten bisher die Glucoside der Gibberelline A_3 (1,2), A_8 (2,3), A_{26} , A_{27} , A_{29} (2) und A_{35} (4) isoliert werden. Die Synthese des O(3)- β -D-Glucopyranosyl- A_3 -methylesters wurde bereits beschrieben (5). Im folgenden berichten wir am Beispiel des O(3)- β -D-Glucopyranosids von Gibberellin A_1 (III) erstmalig über die Synthese eines Gibberellin-glucosids mit freier Carboxylgruppe.

Gibberellin- A_1 -methylester (II; 6,0 g) wurde mit α -Acetobromglucose und Ag_2O in Dioxan/Benzol (72 Stdn. Raumtemp.) geschüttelt (5,6). Den nach Säulenchromatographie (Kieselgel Woelm, Gradientenelution mit $CHCl_3$ /Essigsäureathylester) erhaltenen Acetylglucosidester V (2,7 g) entmethylierten wir nach Bartlett (7). Anschließende Entacetylierung (5,8) ergab 1,5 g (18 % d.Th.) Gibberellin- A_1 -glucosid III ($C_{25}H_{34}O_{11}$, amorph, $[\alpha]_D^{24} + 26,2^\circ$ c = 0,73 Äthanol, IR in KBr: ν_{max} 1755-1775 (Säure und β -Lacton), 3400 br. (OH) cm^{-1}).



I: R=H

II: R=Me



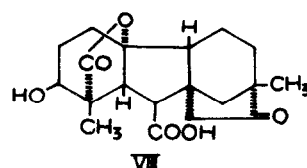
III R=R'=R''=H

IV R=Me, R'=R''=H

V R=Me, R'=Ac, R''=H

VI R=H, R'=R''=Ac

VII R=Me, R'=R''=Ac



VII

Mit β -Glucosidase (E.L. 33-36, Röhrn und Haas, Darmstadt, 0,2 m Acetatpuffer, pH 4,6, 16 Stdn. 37°) ließ sich III quantitativ in Gibberellin A_1 (I), das mit

⁺) Gibberelline, XXII. Mitteil.; XXI. Mitteil.: E.P. Serebryakov, N.S. Kobrinn, V.F. Kutcherov, G. Adam und K. Schreiber, Tetrahedron, im Druck.

authentischem Material identisch ist, und β -Glucose spalten. Die Differenz der molaren Drehungsbeiträge $\Delta [\alpha]_D$ vom Glucosid III und dem Aglucon I beträgt -23° und bestätigt ebenso wie das Signal des 1'-H ($\delta = 4,51$ ppm, d, $J = 7,0$ Hz) im NMR-Spektrum von III (D_5 -Aceton/10 % D_2O) die β -D-Glucopyranosid-Struktur (2,9).

Nach Hydrolyse von III (1 n HCl, 2 Stdn. 80°) konnten VIII und Glucose nachgewiesen werden. Mit Diazomethan wurde aus III der Methylester IV ($C_{20}H_{36}O_{11}$, amorph, $[\alpha]_D^{24} + 42,0^\circ$, $c = 0,64$ Äthanol) dargestellt. Die Acetylierung von III (24 Stdn., Raumtemp.) führte zum Pentaacetat VI ($C_{35}H_{44}O_{16}$, Fp. $221-224^\circ$, $[\alpha]_D^{25} + 49,5^\circ$, $c = 0,49$ Äthanol, $M^+ = 720$ m/e, IR in $CHCl_3$: $\nu_{max} = 1260, 1740-1760$ (Acetat), 1710 (Säure), 1780 Schulter (β -Lacton), cm^{-1} , NMR in $CDCl_3$: $\delta = 1,10$ s ($-CH_3$), $2,02$ s, $2,04$ s, $2,06$ s, $2,08$ s, $2,15$ s (5 Acetate), $2,67$ d (6-H, $J_{6-5} = 10,0$ Hz), $3,19$ d (5-H, $J_{5-6} = 10,0$ Hz), $4,66$ d (1'-H, $J_{1'-2'} = 7,0$ Hz), $5,02$ m ($=CH_2$) ppm). Der Methylester VII ($C_{36}H_{46}O_{16}$, amorph, $[\alpha]_D^{25} + 56,2^\circ$, $c = 0,60$ Äthanol, $M^+ = 734$ m/e, IR in $CHCl_3$: $\nu_{max} 1255, 1730, 1760$ (Acetat), 1745 (Carboxylat), 1780 (β -Lacton) cm^{-1} , kein OH) wurde mit Diazomethan aus VI hergestellt.

Bei dem synthetisierten Gibberellin- A_1 -O(3)- β -D-glucopyranosid III, dessen biologisch-biochemische Untersuchung in Angriff genommen wurde, handelt es sich um eine bisher unbekannte Verbindung der Gibberellinglucosid-Reihe.

LITERATUR

- (1) K. Schreiber, J. Weiland, O. Aurich und K. Sembdner, in: *Plant Growth Regulators*, S.C.I. Monograph No. 31, p. 70, London (1968); G. Sembdner, J. Weiland, G. Schneider, K. Schreiber und I. Focke, in: *Plant Growth Substances 1970*, p. 143, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1972).
- (2) T. Yokota, N. Murofushi, N. Takahashi, and S. Tamura, *Agr.Biol.Chem.* **35**, 583 (1971).
- (3) K. Schreiber, J. Weiland und G. Sembdner, *Phytochemistry* **9**, 189 (1970).
- (4) H. Yamane, I. Yamaguchi, N. Murofushi and N. Takahashi, *Agr.Biol.Chem.* **35**, 1144 (1971).
- (5) J. Weiland, Dissertation, Universität Halle, 1968; K. Schreiber, J. Weiland und G. Sembdner, *Tetrahedron* **25**, 5541 (1969).
- (6) W. Koenigs und E. Knorr, *Ber.dtsch.chem.Ges.* **34**, 957 (1901).
- (7) P.A. Bartlett and W.S. Johnson, *Tetrahedron Letters*, No. 46, 4459 (1970); vgl. auch E.J. Corey, M. Thomas, B. Bennan, and R.L. Carney, *J.Am.Chem.Soc.* **93**, 7316 (1971).
- (8) G. Zemplén, *Ber.dtsch.chem.Ges.* **59**, 1258 (1926).
- (9) W. Klyne, *Biochem.J.* **47**, XLI (1950).