

PARTIALSYNTHESE VON GIBBERELLIN- A_3 -(7)-ALKOHOL ¹

M.Lischewski und G.Adam*

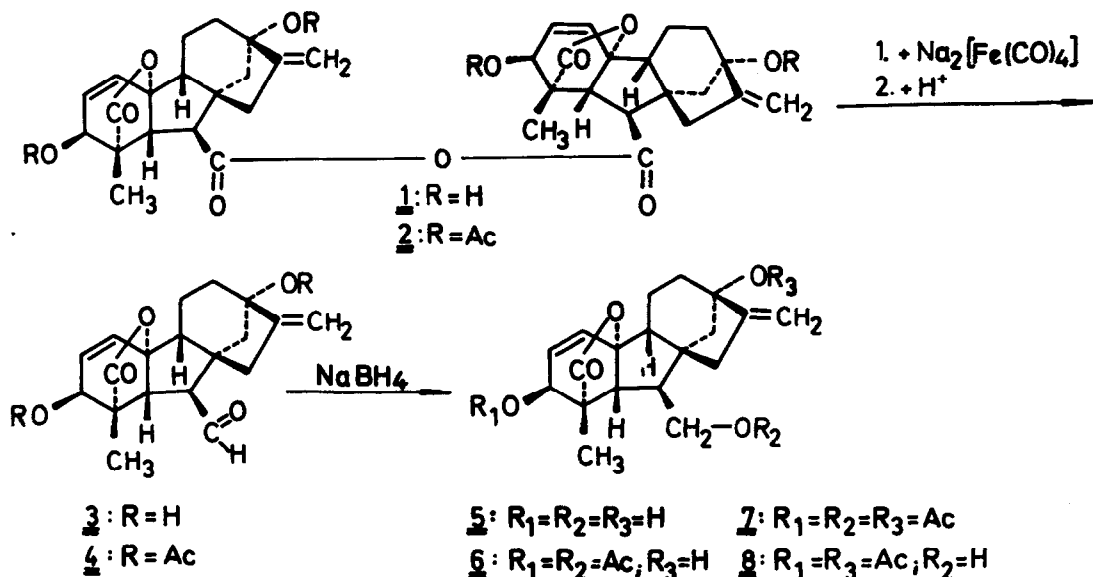
Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekular-
biologie und Medizin der Akademie der Wissenschaften der DDR,

401 Halle (Saale), Deutsche Demokratische Republik

(Received in Germany 18 June 1974; received in UK for publication 1 July 1974)

Im Hinblick auf Struktur-Wirkungs-Untersuchungen an Phytohormonen des Gibberellin-Typs interessierten wir uns für die Synthese des bisher nicht bekannten Gibberellin- A_3 -(7)-alkohols (5) ^{2,3,4}, die nachfolgend beschrieben wird: In Anlehnung an die kürzlich von WATANABE et al. ⁵ publizierte Methode der schonenden Reduktion von Carbonsäureanhydriden mit Dinatrium-tetracarbonylferrat (-II) setzten wir äquivalente Mengen dieses Reagens in abs. Tetrahydrofuran mit Gibberellin- A_3 -anhydrid (1) um (10 Min. bei Raumtemp., Argonatmosphäre). Saure Aufarbeitung der Reaktionslösung lieferte den Gibberellin- A_3 -(7)-aldehyd (3), der ohne Isolierung mit Natriumboranat in Methanol (30 Min. bei Raumtemp.) zum gewünschten Gibberellin- A_3 -(7)-alkohol (5) reduziert wurde.

Das nach SiO_2 -Chromatographie in 20% Ausb. gewonnene 5 zeigte nach Kristallisation aus Essigsäureäthylester/Hexan Schmp. 214-216°C, $[\alpha]_D^{25} + 79.8^\circ$ (c = 0.60, Äthanol); MS (positive und negative Ionisierung): m/e 332 (M^+ bzw. M^-); IR (Nujol): ν_{max} 3400 (OH), 1755 (γ -Lacton), 1658 ($>C = CH_2$) und 1640 cm^{-1} (-CH = CH-). Die Struktur von 5 wird weiterhin durch das 100 MHz-NMR-Spektrum (Aceton- D_6) mit folgenden charakteristischen Signalen bewiesen: δ 1.26 (s, 18- H_3), 2.58 (d, J = 10 Hz, 5-H), 2.91 (doppeltes Triplett, J = 16 Hz, J' = 3 Hz, 15- H_{α}), 4.00 (d, J = 3.5 Hz, 3-H), 4.85 und 5.14 (17- H_2), 5.81 (dd, J = 9 Hz, J' = 3.5 Hz, 2-H) und 6.32 ppm (d, J = 9 Hz, 1-H). Die beiden 7-Protonen erscheinen als AB-Teil eines ABX-Spektrums bei 3.77 und 3.62 ppm ($J_{AB} = 11$ Hz, $J_{BX} = 7$ Hz, $J_{AX} = 4.5$ Hz, X-Teil verdeckt).



Acetylierung von $\underline{5}$ mit Acetanhydrid/Pyridin (2 Stdn. bei Raumtemp.) führte in 71% Ausb. zur O(3).O(7)-Diacetyl-Verbindung $\underline{6}$ vom Schmp. 191–193°C (Äther), $[\alpha]_D^{25} + 105.5^\circ$ ($c = 0.53$); MS: m/e 416 (M^+ bzw. M^-). Dagegen lieferte die Langzeitacetylierung von $\underline{5}$ (168 Stdn. bei Raumtemp.) die amorphe Triacetyl-Verbindung $\underline{7}$, $[\alpha]_D^{25} + 134.4^\circ$ ($c = 0.56$); MS: m/e 458 (M^+ bzw. M^-).

In analoger Weise wurde aus dem von uns dargestellten Tetraacetylgibberellin-A₃-anhydrid ($\underline{2}$) (Schmp. 244–245°C aus Aceton/Hexan, $[\alpha]_D^{25} + 152.0^\circ$ [$c = 0.30$, abs. Dioxan]) durch Umsetzung mit Dinatrium-tetracarbonyl-ferrat (-II) über den entsprechenden Aldehyd $\underline{4}$ und dessen Natriumboranat-Reduktion der O(3).O(13)-diacetylierte Alkohol $\underline{8}$ vom Schmp. 136–138°C (Äther/Hexan) und $[\alpha]_D^{25} + 161.0^\circ$ ($c = 0.65$) gewonnen. Langzeitacetylierung von $\underline{8}$ führte ebenfalls zur Triacetyl-Verbindung $\underline{7}$.

Über weitere Untersuchungen sowie über die biologische Aktivität von Verbindungen dieses Strukturtyps wird demnächst berichtet.

Literatur

- Gibberelline, XXX. Mittell. (XXIX. Mittell. vgl. E. Höhne, I. Seidel, G. Adam und Ph. D. Hung, Tetrahedron, im Druck).
- P. Hedden, J. MacMillan and B. O. Phinney, J. Chem. Soc. (Perkin I), 587 (1974).
- J. R. Bearder, J. MacMillan and B. O. Phinney, Phytochemistry, **12**, 2655 (1973).
- J. R. Hanson and J. Hawker, Phytochemistry, **12**, 1073 (1973).
- Y. Watanabe, M. Yamashita, T. Mitsudo, M. Tanaka and Y. Takegami, Tetrahedron Letters, 3535 (1973).