

PARTIALSYNTHESE VON [6 β -METHYL]-7-NOR-GIBBERELLIN-A₃¹

M. Lischewski und G. Adam

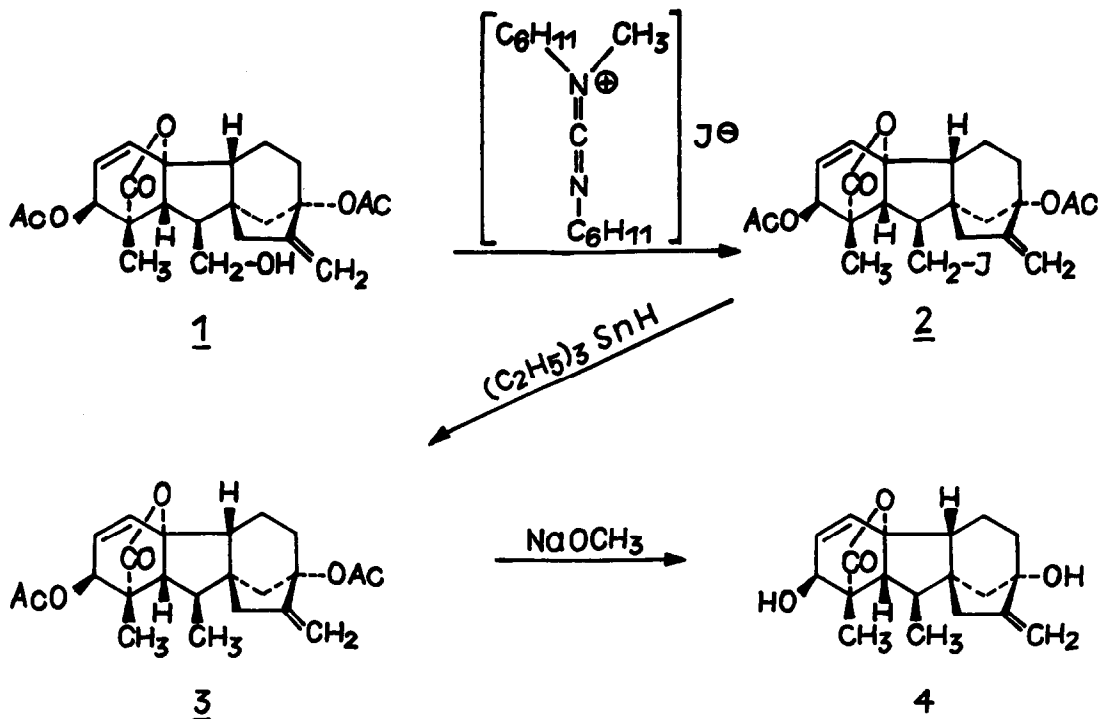
Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekular-
biologie und Medizin der Akademie der Wissenschaften der DDR,
401 Halle (Saale), Deutsche Demokratische Republik

(Received in Germany 3 March 1975; received in UK for publication 25 April 1975)

An Position 7 modifizierte Phytohormone der Gibberellinreihe sind sowohl unter Aspekten der Struktur-Wirkungsbeziehungen als auch der Gibberellinbiosynthese interessant²⁻⁵. Nachstehend berichten wir über die Synthese von [6 β -Methyl]-7-nor-gibberellin-A₃, die ausgehend vom kürzlich beschriebenen² Gibberellin-A₃-(7)-alkohol-Derivat 1 erstmals einen präparativen Zugang zu Phytohormonanaloga mit vollständig reduzierter 7-Carboxyl-Gruppe eröffnet. Umsetzung von 1 mit Dicyclohexylcarbodiimid-methojodid⁶ (Mol.-Verh. 1:2, THF, 6 Stdn. bei Raumtemp., Argonatmosphäre) liefert in 54% Ausb. die 6 β -Jodmethyl-Verbindung (2): Schmp. 143-145°C (Chloroform/n-Hexan): $[\alpha]_D^{25} + 116,3^\circ$ (c = 0.66, abs. Dioxan); MS: m/e 526 (M⁺); IR (CHCl₃): ν_{\max} 1775 (γ -Lacton), 1735 (Ester CO), 1665 (=C=CH₂), 1635 (-CH=CH-) und 1260 cm⁻¹ (Acetyl); 100 MHz-NMR-Spektrum: $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ 1.31 (s, 18-H₃), 2.02 und 2.12 (zwei Acetylene), 2.64 (d, J = 10.6 Hz, 5-H), 2.85 (doppeltes Triplett, J = 15 Hz, J' = 2.7 Hz, 15-H₂), 5.04 und 5.17 (17-H₂), 5.32 (d, J = 3.5 Hz, 3-H), 5.84 (dd, J = 9 Hz, J' = 3.5 Hz, 2-H) und 6.37 ppm (d, J = 9 Hz, 1-H). Die beiden Protonen am C-7 erscheinen als AB-Teil eines ABX-Spektrums bei 3.34 und 3.18 ppm (J_{AB} = 10.5 Hz, J_{BX} = 7.9 Hz, J_{AX} = 3.4 Hz, X-Teil verdeckt).

Die Umwandlung der Jodmethylgruppe von 2 in eine Methylgruppe gelingt mit Triäthylzinnhydrid (THF, 12 Stdn. bei Raumtemp., Argonatmosphäre), wobei 3 nach SiO₂-Chromatographie in 74% Ausb. erhalten wird: Schmp. 164-165°C (Chloroform/n-Hexan); $[\alpha]_D^{25} + 168,3^\circ$ (c = 0.52, Äthanol); MS (positive und negative Ionisierung): m/e 400 (M⁺ bzw. M⁻).

Entacetylierung von 3 mit zwei Äquivalenten NaOCH₃ (0.2 n NaOCH₃, 4 Stdn. bei



Raumtemp.) führt in 72% Ausb. zum gewünschten [6 β -Methyl]-7-nor-gibberellin-
 A₃ (4): Schmp. 200–201°C (Chloroform/n-Hexan); $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 91.5^\circ$ (c = 0.47, Äthanol);
 MS: m/e 316 (M⁺ bzw. M⁻); IR (CHCl₃): ν_{max} 3605 (OH), 1767 (γ -Lacton),
 1660 ($\text{C}=\text{CH}_2$) und 1635 cm⁻¹ ($-\text{CH}=\text{CH}-$); NMR: $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ 1.04 (d, J = 7 Hz, 7-H₃),
 1.36 (s, 18-H₃), 2.31 (d, J = 10.5 Hz, 5-H), 2.48 (doppeltes Triplett, J =
 15.5 Hz, J' = 3.0 Hz, 15-H₂), 4.12 (d, J = 3.5 Hz, 3-H), 4.94 und 5.23 (17-H₂),
 5.80 (dd, J = 9 Hz, J' = 3.5 Hz, 2-H), und 6.29 ppm (d, J = 9 Hz, 1-H). Die Lang-
 zeitacetylierung von 4 mit Acetanhydrid/Pyridin (1 Woche bei Raumtemp.) lie-
 fert wiederum 3.

Literatur

1. Gibberelline, XXXII. Mittell. (XXXI. Mittell. vgl. H.-W. Liebisch und O. Miersch, Tetrahedron Letters, im Druck).
2. M. Lischewski und G. Adam, Tetrahedron Letters, 2835 (1974).
3. P. Hedden, J. MacMillan und B.O. Phinney, J. Chem. Soc. (Perkin I), 587 (1974).
4. J.R. Bearder, J. MacMillan und B.O. Phinney, Phytochemistry, **12**, 2655 (1973).
5. J.R. Hanson und J. Hawker, Phytochemistry, **12**, 1073 (1973).
6. R. Scheffold und E. Saladin, Angew. Chem., **84**, 158 (1972).