

PHOTOCHEMISCHE CYCLOADDITION VON ÄTHYLEN AN 3-DEHYDRO-GIBBERELLIN A₃¹

B. Voigt und G. Adam

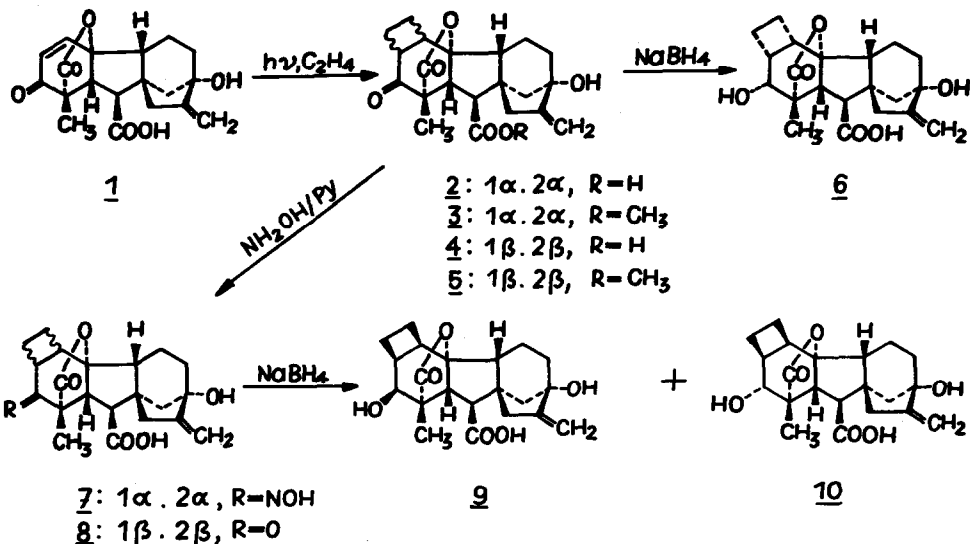
Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekular-
biologie und Medizin der Akademie der Wissenschaften der DDR,
401 Halle (Saale), Deutsche Demokratische Republik

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

Die photochemische Cycloaddition von Olefinen an cyclische Enone hat sich als wertvolles Syntheseprinzip zum Aufbau neuer, biologisch interessanter Strukturtypen erwiesen.² Im Rahmen unserer Arbeiten zur Photochemie von Gibberellin-Derivaten wurde die [2+2]-Photocycloaddition von Äthylen an 3-Dehydro-gibberellin A₃ unter n → π*-Anregung des Enonchromophors untersucht. UV-Bestrahlung von 1 (λ > 300 nm) in CH₂Cl₂ bei Raumtemp. unter Durchleiten von Äthylen lieferte nach SiO₂-Chromatographie 70% des gewünschten [2+2]-Cycloaddukts, das laut Gaschromatographie der Methylester (2% OV 61 auf Gaschrom Q) aus einem Gemisch der beiden Epimeren 2 + 4 im Verhältnis 3:1 (R_{St} = 2.8 bzw. 2.5 bez. auf 5α-Cholestan-1) besteht. Beide Stereoisomere kristallisieren aus Aceton/Hexan als 1:1-Molekülverbindung vom Schmp. ab 111°C und [α]_D²² +108.1° (Äthanol), während sich das amorphe Hauptepimer 2 mit [α]_D²² +103.4° aus der Mutterlauge isolieren läßt; MS (positive und negative Ionisierung): m/e 372 bzw. 371 (M⁺ bzw. M⁻-1); IR (Nujol): 1660 und 3080 (=C=CH₂), 1705 (Carbonyl), 1770 (γ-Lacton) und 3470 cm⁻¹ (Hydroxyl). Die 1α,2α-Annelierung des Cyclobutanringes in 2 folgt aus der kleineren molekularen Amplitude des Carbonyl-Cotton-Effekts (a = +88.5) im Vergleich zur 1:1-Molekülverbindung 2 + 4 (a = +116). Eine 1.2-Transverknüpfung wurde durch Epimerisierungsversuche an Al₂O₃³ ausgeschlossen.

NaBH₄-Reduktion von 2 in Methanol (1 Stde., 20°C) liefert stereospezifisch die 3α-Hydroxyverbindung 6 vom Schmp. ab 233°C (Zers.) und [α]_D²² +26.8°; MS: m/e 374 bzw. 373 (M⁺ bzw. M⁻-1); IR: 1665 und 3080 (>C=CH₂), 1713 und 1728 Säurecarbonyl), 1760 (γ-Lacton) und 3450 cm⁻¹ (Hydroxyl).

Zur Darstellung der entsprechenden Gibberellin A₁-Analoga mit β-ständigem Cyclobutanring wurde die 1:1-Molekülverbindung 2 + 4 mit NH₂OH · HCl/Pyridin umge-



setzt (22 Stdn., 20°C), wobei nur das sterisch weniger gehinderte 1 α .2 α -Epimer oximiert wird. NaBH₄-Reduktion des aus 7 und 8 bestehenden Reaktionsgemisches ergab nach SiO₂-Chromatographie neben unverändertem Oxim 7 beide 3-Stereoisomere 9 und 10 (Schmp. 237-9° bzw. ab 227° (Zers.); [α]_D²³ +34.3° bzw. 33.8°) mit β -anneliertem Cyclobutanring im Verhältnis 6:1; MS: m/e 374 bzw. 373 (M⁺ bzw. M⁻ -1); IR, 9: 1655 und 3075 (>C=CH₂), 1682 und 1722 (Säurecarbonyl), 1754 (γ -Lacton, 3315 und 3492 cm⁻¹ (Hydroxyl) bzw. 10: 1660 (>C=CH₂), 1690 und 1703 (Säurecarbonyl), 1780 (γ -Lacton), 3290 und 3495 cm⁻¹ (Hydroxyl). Die Raumstruktur von 6, 9 und 10 an C-3 folgt aus NMR-spektroskopischen Daten, wobei ähnlich wie für das Epimerenpaar Gibberellin A₁ und Pseudogibberellin A₁ bewiesen⁴ das Dublett des 5-Protons in der 3 β -Hydroxy-Reihe um ~ 0.7 (δ) ppm nach niederem Feld verschoben auftritt.

Literatur

1. Photochemische Reaktionen, XXIV.Mitteil. (XXIII.Mitteil. vgl. L.Kutschabsky, G.Reck und G.Adam, Tetrahedron, im Druck; gleichzeitig Gibberelline, XXXIII, (XXXII.Mitteil. vgl. M.Lischewski und G.Adam, Tetrahedron Letters, im Druck).
2. Vgl. D.C.Owsley und J.J.Bloomfield, J.org.Chem. **36**, 3768 (1971); G.R.Lenz, Tetrahedron **28**, 2195 (1972); P.Crabbe, G.A.Garcia und C.Rius, J.chem.Soc. (Perkin I) **1973**, 810.
3. P.Boyle, J.A.Edwards, J.H.Fried, J.org.Chem. **35**, 2560 (1970).
4. G.Adam und T.V.Sung, unveröffentlicht.