

PARTIALSYNTHESE VON GIBBERELLIN-A<sub>3</sub>-(7)-ALDEHYD<sup>1</sup>

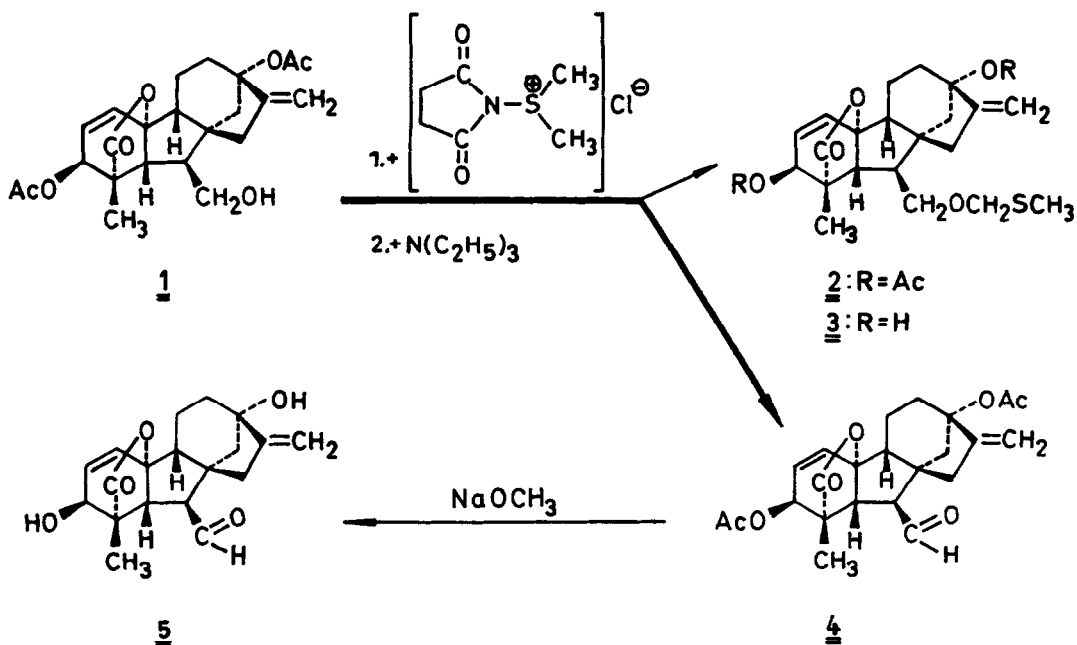
M. Lischewski und G. Adam

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 26 May 1975; received in UK for publication 12 June 1975)

Im Hinblick auf Untersuchungen der Struktur-Wirkungsbeziehungen und des Metabolismus von diterpenoiden Phytohormonen der Gibberellinreihe kommt der Darstellung des Gibberellin-A<sub>3</sub>-(7)-aldehyds großes Interesse zu. Nachstehend berichten wir erstmals über die Synthese dieser Verbindung, welche die Lücke in der homologen Reihe von 7-Desoxygibberellinen schließt<sup>2,3</sup>. Hierzu wird der diacetylierte Gibberellinalkohol 1<sup>2</sup> (3.557g = 8.55mMol) nach COREY<sup>4,5</sup> mit dem N-Chlorsuccinimid-Dimethylsulfid-Komplex (aus 1.715g = 12.83mMol N-Chlorsuccinimid und 1.25ml = 17.10mMol CH<sub>3</sub>-S-CH<sub>3</sub> in 40ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bei -25°C unter Argon und anschließendem N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Zusatz (1,775ml = 12,83mMol) oxidiert. SiO<sub>2</sub>-Chromatographie liefert in 71% Ausb. O(3),O(13)Diacetyl-GA<sub>3</sub>-(7)-aldehyd (4) vom Schmp. 162-164°C (Äther/n-Hexan);  $[\alpha]_D^{25} +204.8^\circ$  (c=0.54, abs. Dioxan); MS (positive und negative Ionisierung) = m/e 414 (M<sup>+</sup> bzw. M<sup>-</sup>). Neben 21% nicht umgesetztes 1 erhält man weiterhin 12% 2 vom Schmp. 133-134°C (Äther);  $[\alpha]_D^{25} +110.9^\circ$  (c=0.59, abs. Dioxan); m/e 476 (M<sup>+</sup> bzw. M<sup>-</sup>); IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu_{\max}$  1775 ( $\gamma$ -Lacton), 1740 (Ester CO), 1665 (>C=CH<sub>2</sub>), 1635 (-CH=CH-), 1260 (Acetyl) und 1080cm<sup>-1</sup> (C-O-C); 60 MHz-NMR-Spektrum:  $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$  1.28 (s, 18-H<sub>3</sub>), 1.99 und 2.07 (zwei Acetylene), 2.15 (s, SCH<sub>3</sub>), 2.69 (d, J=10.5 Hz, 5-H), 3.58 (erscheint als Dublett, J=5 Hz, 7-H<sub>2</sub>), 4.58 (s, O-CH<sub>2</sub>-S), 4.94 und 5.06 (17-H<sub>2</sub>), 5.25 (d, J=3.5 Hz, 3-H), 5.75 (dd, J=9.5 Hz, J'=3.5 Hz, 2-H) und 6.32 ppm (d, J=9.5 Hz, 1-H).

Entacetylierung von 2 mit zwei Äquivalenten NaOCH<sub>3</sub> (0.2 n NaOCH<sub>3</sub>, 4 Stdn bei Raumtemp.) liefert in 57% Ausbeute 3 vom Schmp. 137-139°C (CHCl<sub>3</sub>)  $[\alpha]_D^{25} +47.0^\circ$  (c=0.61, Äthanol); MS: m/e 392 (M<sup>+</sup> bzw. M<sup>-</sup>).



Analog führt die Entacetylierung von 4 in 60% Ausb. zum amorphen Gibberellin- $A_3$ -(7)-aldehyd (5):  $[\alpha]_D^{25} +118,8^\circ$  ( $c=0.61$ , Äthanol); MS:  $m/e$  330 ( $M^+$  bzw.  $M^-$ ); IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu_{\text{max}}$  3610 (OH), 2820, 2725 und 1725 (Aldehyd), 1775 ( $\gamma$ -Lacton), 1665 ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ) und  $1635\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ); 100 MHz-NMR-Spektrum:  $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$  1.20 (s, 18- $\text{H}_3$ ), 2.79 (dd,  $J=10.5$  Hz,  $J'=2.5$  Hz, 6-H), 3.22 (d,  $J=10.5$  Hz, 5-H), 4.17 (d,  $J=3.5$  Hz, 3-H), 5.00 und 5.29 (17- $\text{H}_2$ ), 5.91 (dd,  $J=9.5$  Hz,  $J'=3.5$  Hz, 2-H), 6.33 (d,  $J=9.5$  Hz, 1-H) und 9.81 ppm (d,  $J=2.5$  Hz, 7-H). Die Reduktion von 5 mit  $\text{NaBH}_4$  liefert den Gibberellin- $A_3$ -(7)-alkohol<sup>2</sup>, welcher aber durch den N-Chlorsuccinimid-Dimethylsulfid-Komplex nicht wieder zu 5 zurückoxidiert werden kann, da die allylischen Hydroxylgruppen bevorzugt in anderer Weise reagieren<sup>5</sup>. Über weitere Reaktionen von 5 wird demnächst berichtet.

#### Literatur

- Gibberelline, XXXVI. Mitteil. (XXXV. Mitteil. vgl. G.Adam, M.Lischewski, F.-J.Sych und A.Ulrich, J.prakt.Chem., im Druck).
- M.Lischewski und G.Adam, Tetrahedron Letters, 2835 (1974).
- M.Lischewski und G.Adam, Tetrahedron Letters, im Druck.
- E.J.Corey, C.U.Kim, J.Amer.Chem.Soc. 94, 7586 (1972).
- E.J.Corey, C.U.Kim, and M.Takeda, Tetrahedron Letters, 4339 (1972).