

^{13}C -NMR-SPEKTROSKOPIE VON GIBBERELLIN-VERBINDUNGEN¹

R. Radeglia[†], G. Adam^x und Ph. D. Hung^x

Zentralinstitut für physikalische Chemie[†], Berlin-Adlershof, und Institut für Biochemie der Pflanzen^x, Halle (Saale) der Akademie der Wissenschaften der DDR

(Received in Germany 4 December 1975; received in UK for publication 14 January 1976)

Mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie steht heute eine leistungsfähige Methode zur Strukturaufklärung von Naturstoffen zur Verfügung, die in jüngster Zeit auch auf dem Gibberellin-gebiet erste Anwendung gefunden hat²⁻⁴. Wir haben die ^1H -breitband- und off-resonance-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren der Gibberellin-Derivate I-VII gemessen und wie in Tab. 1 angegeben zugeordnet. Die Aufnahmen der ca. 0.1 molaren Lösungen in CD_3CN erfolgten mit einem JNM-PFT-100-Spektrometersystem der Firma JEOL. Als Standardsignal diente der mittlere Peak des CD_3 -Heptetts des Lösungsmittels (chemische Verschiebung gegen TMS: 1.2 ppm).

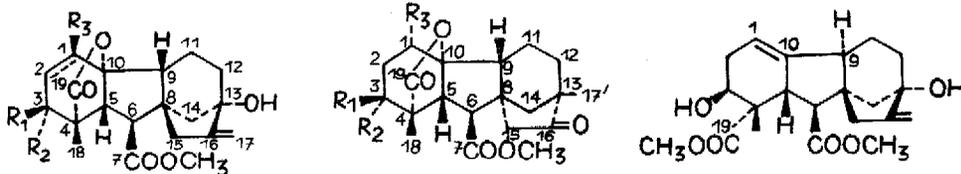
Quarternäre Kohlenstoffatome konnten wegen der geringeren Intensität (teilweise Sättigung) der entsprechenden Signale erkannt² und in Verbindung mit charakteristischen chemischen Verschiebungen, insbesondere für Carbonylgruppen, olefinische C-Atome usw., leicht ermittelt werden⁵. Die Multiplizitäten der Signale in den off-resonance-Spektren ermöglichten ferner die Erkennung der Methyl-, Methylen- und Methin-C-atome, wobei ebenfalls charakteristische Signallagen für $-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CHOH}-$, $=\text{CH}_2$ usw. die verfeinerte Zuordnung gestatteten. Zusätzliche Informationen konnten aus der Signalform in den off-resonance-Spektren erhalten werden. So ergeben die Atome C-13 und C-14 gut aufgelöste Triplets, während für C-11 und C-12 wegen der weiteren Kopplungsmöglichkeiten in der Regel verbreiterte Signale beobachtet wurden (Effekte zweiter Ordnung⁶).

Die Zuordnung von 3-Dehydro-gibberellin A₁-methylester (I) erfolgte bezüglich des A-Ringes durch Vergleich mit bekannten³ Daten für Gibberellin A₉,

das keine Carbonylgruppen im A-Ring besitzt. Die durch Differenzbildung erhaltenen Verschiebungsinkremente Δ (C-1: -0.1; C-2: 15.4; C-3: 167.3; C-4: 14.6; C-5: -0.7; C-10: 0.8; C-18: -7.0; C-19: -4.0) befinden sich in guter Übereinstimmung mit analogen Daten für Cyclohexanon und Cyclohexan⁵. Die chemischen Verschiebungen der anderen C-Atome von I stimmen gut mit entsprechenden Werten von Gibberellin A₁³ überein. Aus dem Vergleich der Spektren von I und II kann der Einfluß einer 1 β -ständigen OH-Gruppe auf die chemischen Verschiebungen der benachbarten C-Atome abgelesen werden. Sowohl der Verschiebungsbeitrag für C-1 (Δ =35.1) als auch für C-5 (Δ =-4.5) und C-9 (Δ =-5.6) lassen erkennen, daß die OH-Gruppe am C-1 von II axial⁷ angeordnet sein muß.

Die Zuordnung des Spektrums von 3-Dehydro-gibberellin A₃-methylester (IV) wurde durch Vergleich mit dem von I vorgenommen, wobei die Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms C-3 bedingt durch Konjugation bei höherem Feld (Δ =-8.8) liegt. Für die Positionen C-1, C-2 und C-3 wurde das für α,β -ungesättigte Ketone typische Alternieren der chemischen Verschiebungen beobachtet. Ausgehend von der Zuordnung von IV konnte insbesondere durch Vergleich mit den Verschiebungsdifferenzen zwischen Gibberellin A₁³ und I auch eine unabhängige Signalzuordnung für Gibberellin A₃-methylester III getroffen werden, die sich mit Ausnahme der Positionen C-14 und C-15 in guter Übereinstimmung mit Lit.⁴ befindet. Die Zuordnung des Spektrums von Gibberellin C-methylester (V) mit umgelagertem C/D-Ring erfolgte ebenfalls durch Vergleich mit entsprechenden Werten von Gibberellin A₁.

Der Einfluß einer 3 α -ständigen OH-Gruppe an C-1 kann am Spektrum des Hydroxydiketons VI studiert werden. Während die chemischen Verschiebungen für das C/D-Ringsystem weitestgehend mit denen von V übereinstimmen, ermöglicht der Vergleich mit den Werten des A-Ringes von I den Nachweis, daß in VI die OH-Gruppe an C-1 äquatorial angeordnet ist und deshalb eine geringere sterische Wechselwirkung mit γ -ständigen C-Atomen eingeht. Diese Konfiguration ist weiterhin aus der im Vergleich zu II relativ hohen Verschiebungsänderung für C-1 (Δ =40.8) ableitbar, was inzwischen auch durch Röntgenkristallstrukturanalyse dieser Verbindung bestätigt wurde⁸.



- I: $R_1, R_2=O; R_3=H$ V: $R_1=OH; R_2=R_3=H$
 II: $R_1, R_2=O; R_3=OH$ VI: $R_1, R_2=O; R_3=OH$
 III: $R_1=OH; R_2=R_3=H; \Delta^1$
 IV: $R_1, R_2=O; R_3=H; \Delta^1$

VII

Tab.1 Zugeordnete ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der Gibberelline I bis VII bezogen auf TMS.

C-Atom §)	I ¹⁰	II ^{x)}	III ¹²	IV ¹³	V ¹³	VI ^{x)}	VII ¹⁴
1	30.8	65.9	133.0	149.3	26.4	71.6	111.7
2	35.2	45.1	133.5	129.1	28.6	45.7	33.1
3	201.9	200.9	69.9	193.1	70.9	203.8	70.5
4	63.7	64.1	54.1	65.5	54.0	61.3	49.2
5	57.5	53.0 ⁺)	53.4	62.4	51.0 ⁺)	55.2 ⁺)	46.9 ⁺)
6	51.9	51.4	51.4	51.4 ⁺)	53.1	52.9	50.6 ⁺)
7	173.0	173.0	173.3	172.4	174.5	173.5	175.5
8	51.9	53.8	51.0	50.4	51.6	51.3	50.7
9	52.6	47.0 ⁺)	51.4	52.1 ⁺)	54.0 ⁺)	50.7 ⁺)	47.1 ⁺)
10	93.8	95.4	91.4	90.8	93.4	94.4	141.6
11	18.2	17.8	17.6	17.5	19.9	21.9	19.4
12	39.5	39.6	39.6	39.3	36.0	35.9	38.9
13	78.1	78.2	78.2	78.1	49.8	51.1	79.3
14	46.1	46.2	45.1	45.1	47.8 ⁺⁺⁾	47.8 ⁺⁺⁾	49.5
15	43.2	43.2	43.6	43.2	50.7 ⁺⁺⁾	50.3 ⁺⁺⁾	39.7
16	157.8	157.8	158.6	158.1	219.0	218.4	156.1
17	107.1	107.3	107.1	107.3	19.7(17')	19.6(17')	106.1
18	10.7	10.4	14.8	11.7	14.8	10.5	21.6
19	174.8	173.6	173.5	174.2	179.0	174.9	177.0
Ester-CH ₃	52.6	52.6	52.4	52.6	52.4	52.6	51.8; 52.0

§) Die Bezifferung des Ringsystems erfolgte bei I-IV entsprechend der ent-Gibberellen-Nomenklatur⁹, die zum besseren Vergleich auch auf V-VII wie angegeben formal übertragen wurde.

x) Dargestellt durch CH₂N₂-Methylierung der entsprechenden Carbonsäuren¹¹.

+) ++) Zuordnung ist möglicherweise auszutauschen.

Die in Verbindung VII erfolgte Öffnung des Lactonringes unter Einführung einer $\Delta^{1(10)}$ -Doppelbindung führt zu charakteristischen Verschiebungsänderungen der nachbarständigen C-Atome. Das Fehlen der axialen C(10)-O-Bindung induziert weiterhin eine deutliche Signalverschiebung von C-5 und C-9 zu höheren Feldern. Bezüglich der Raumstruktur von VII und weiteren Verbindungen dieses Typs¹⁴ am C-9 deutet ein Vergleich der Verschiebungen von C-14 (Tieffeldverschiebung $\Delta \approx +3.9$) und C-15 (Hochfeldverschiebung $\Delta \approx -3.6$) mit den entsprechenden, nahezu konstanten Werten der 9 β -konfigurierten Verbindungen I-IV abweichend zur bisherigen Zuordnung¹⁴ auf eine C-Sesselanordnung und damit α -Konfiguration des 9-ständigen H-Atoms.

Literatur

- ¹ Gibberelline - XLV. Mitteil. (XLIV. Mitteil. vgl. G.Adam und T.v.Sung, Tetrahedron Letters, im Druck).
- ² I.Yamaguchi, M.Miyamoto, H.Yamane, N.Takahashi, K.Fujita and M.Imanari, Agric.Biol.Chem. (Japan) **37**, 2453 (1973).
- ³ I.Yamaguchi, N.Takahashi and K.Fujita, J.Chem.Soc., Perkin I **1975**, 992.
- ⁴ R.Evans, J.R.Hanson and M.Siverns, ibid **1975**, 1514.
- ⁵ Vgl. J.Th.Clero, E.Pretsch und S.Sternhell, ¹³C-Kernresonanzspektroskopie, Methoden der Analyse in der Chemie, Bd. 16, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1973.
- ⁶ J.B.Grutzner: J.Chem.Soc., Chem.Comm. **1974**, 64.
- ⁷ Vgl. S.H.Grover and J.B.Stothers; Canad.J.Chem. **52**, 870 (1974) und weitere dort angegebene Literatur.
- ⁸ E.Höhne, I.Seidel, G.Adam and Ph.D.Hung, Tetrahedron **31**, 81 (1975).
- ⁹ Vgl. J.W. Rowe "The Common and Systematic Nomenclature of Cyclic Diterpenoids", 3rd revision. Forest Product Laboratory, US-Dept. of Agriculture, Madison, Wisconsin 1968.
- ¹⁰ P.J.G.Keay, J.Chem.Soc. **1967**, 740.
- ¹¹ G.Adam and Ph.D.Hung, Tetrahedron Letters **1974**, 3419.
- ¹² B.E.Cross, J.F.Grove and A.Morrison, J.Chem.Soc. **1961**, 2498.
- ¹³ B.E.Cross, J.Chem.Soc. **1960**, 3022.
- ¹⁴ T.P.C.Mulholland, J.Chem.Soc. **1963**, 2606.