

**SYNTHESE VON O-β-D-GLUCOPYRANOSYL-GIBBERELLIN-O-β-D-GLUCOPYRANOSYLESTERN<sup>†</sup>**

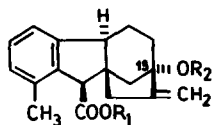
G. Schneider, O. Miersch und H.-W. Liebisch

Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin, Akademie der Wissenschaften der DDR, Halle (Saale)

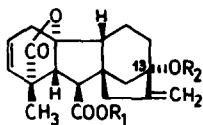
(Received in Germany 13 December 1976; received in UK for publication 6 January 1977)

In Stevia rebaudiana Bert. kommt ein interessanter Typ eines diterpenoiden Glucosekonjugates (Steviosid) vor, bei dem ein Zuckerrest esterartig mit der Carboxylgruppe, der andere aber glucosidisch über die tertiäre 13-Hydroxygruppe des Aglycons (Steviol) verknüpft ist (2). Die engen biosynthetischen Beziehungen und die chemischen Analogien zwischen Steviol und den Gibberellinen veranlaßten uns, Gibberellinkonjugate des gleichen Typs zu synthetisieren.

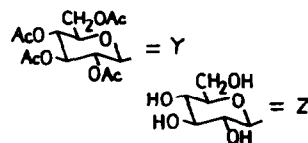
Ausgehend von Allogibberinsäure (I) als Modellsubstanz erhielten wir durch Reaktion mit α-Acetobromglucose in Gegenwart von Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Celite (3) neben 10,2 % Allogibberinsäure-O(13)-β-D-tetraacetylglucopyranosid (II) (C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>O<sub>12</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> -7,2° (0,42), M<sup>+</sup> = 614 m/e, NMR s. Tab. 1) und 40,5 % Tetraacetylglucopyranosylester (III) (C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>O<sub>12</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -33,9° (0,59), Fp. 203-204°, M<sup>+</sup> = 614 m/e, NMR s. Tab. 1) den gewünschten O(13)-β-D-Tetraacetylglucopyranosyl-allogibberinsäure-O-β-D-tetraacetylglucopyranosylester (IV) (16,3 %, C<sub>46</sub>H<sub>56</sub>O<sub>21</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> ± 0° (0,43), M<sup>-</sup> = 944 m/e, NMR s. Tab. 1). Die Entacetylierung des Octoacetats IV mit NaOCH<sub>3</sub> (1) führte zum freien O(13)-β-D-Glucopyranosyl-allogibberinsäure-O-β-D-glucopyranosylester (V) ([α]<sub>D</sub><sup>23</sup> ± 0° (0,55)).



I: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H  
 II: R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = Y  
 III: R<sub>1</sub> = Y; R<sub>2</sub> = H  
 IV: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Y  
 V: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Z



VI: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H  
 VII: R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = Y  
 VIII: R<sub>1</sub> = Y; R<sub>2</sub> = H  
 IX: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Y  
 X: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Z



Mit dem gleichen Syntheseweg konnten wir ausgehend von GA<sub>5</sub> (VI) das GA<sub>5</sub>-O(13)-β-D-tetraacetylglucopyranosid (VII) (identisch mit Lit. 1) in 1,0 %, den GA<sub>5</sub>-O-β-D-tetraacetylglucopyranosylester (VIII) in 39,4 % Ausbeute (C<sub>33</sub>H<sub>40</sub>O<sub>14</sub>,

<sup>†</sup> Gibberelline II. Mitteilung; L. Mitt. s. Lit. (1)

Tabelle 1: NMR-Signale von Allogibberinsäure-tetraacetylglucosyl-Derivaten (100 MHz-Spektren,  $\delta$ -Werte in  $\text{CDCl}_3$ , TMS als interner Standard)

Verb.	18-H <sub>3</sub>	9-H	6-H	17-H <sub>2</sub>	Aromat-H	1'-H
III	2.12 (s)	2.83 (q) (J=5 u. 12 Hz)	3.97 (s)	4.73/5.03	7.01 (m)	5.92 (d) (J=7 Hz)
IV	2.14 (s)	2.81 (q)	3.97 (s)	4.80/5.05	7.03 (m)	5.92 (d); 4.84 (d) (J=7 Hz)
II	2.20 (s)	2.80 (q)	3.96 (s)	4.82/5.05	7.00 (m)	4.84 (d)

Fp. 106° und 194-196°,  $[\alpha]_D^{25}$  -46,8° (0,51),  $M^+$  = 660 m/e, NMR s. Tab. 2) und den O(13)- $\beta$ -D-Tetraacetylglucopyranosyl-GA<sub>5</sub>-O- $\beta$ -D-tetraacetylglucopyranosyl-ester (IX) in 5,6 % Ausbeute (C<sub>47</sub>H<sub>58</sub>O<sub>23</sub>,  $[\alpha]_D^{23}$  -8,9° (0,57),  $M^-$  = 990 m/e, NMR s. Tab. 2) gewinnen. Zum Octoacetat IX gelangten wir auch durch Umsetzung von VII nach Lit. (4) mit 41 %, bzw. durch Glucosylierung von VIII nach Lit. (1) mit 12 % Ausbeute. Aus dem Octoacetat IX konnte auf enzymatischem Wege mit Helicase (5) in 8 % Ausbeute der O(13)- $\beta$ -D-Glucopyranosyl-GA<sub>5</sub>-O- $\beta$ -glucopyranosyl-ester (X) erhalten werden. Über die biologische Aktivität von X wird ausführlich berichtet (6).

Tabelle 2: NMR-Signale der GA<sub>5</sub>-tetraacetylglucosyl-Derivate (Parameter s. Tab.1)

Verb.	18-H <sub>3</sub>	2-H	3-H	5-H	6-H	17-H <sub>2</sub>	1'-H
VIII	1.17 (s)	5.66 (m)	5.81 (m)	2.78 (d) (J=10 Hz)	2.64 (d) (J=10 Hz)	4.90/5.18	5.79 (d) (J=7 Hz)
IX	1.19 (s)	5.67 (m)	5.84 (m)	2.76 (d)	2.61 (d)	5.01/5.22	5.76 (d); 4.64 (d) (J=7 Hz)
VII	1.27 (s)	5.68 (m)	5.83 (m)	2,79 (d)	2.64 (d)	5.03/5.26	4.64 (d)

### Literatur

- (1) Schneider, G., G. Sembdner und K. Schreiber, Tetrahedron (im Druck) (1977)
- (2) Mosettig, E., U. Beglinger, F. Dolder, H. Lichti, P. Quitt and J. A. Waters, J. Am. Chem. Soc. 85, 2305 (1972)
- (3) Hartenstein, J. und G. Satzinger, Liebigs Ann. Chem. 1763 (1974)
- (4) Lehmann, H. und H. R. Schütte (in Vorbereitung)
- (5) Miersch, O. und H.-W. Liebisch, Z. Chem. (im Druck)
- (6) Sembdner, G., E. Borgmann, G. Schneider, H.-W. Liebisch, O. Miersch, G. Adam, M. Lischewski und K. Schreiber, Planta (im Druck) (1976)