

## PARTIALSYNTHESE VON 6-EPI-GIBBERELLIN-A<sub>3</sub><sup>1</sup>

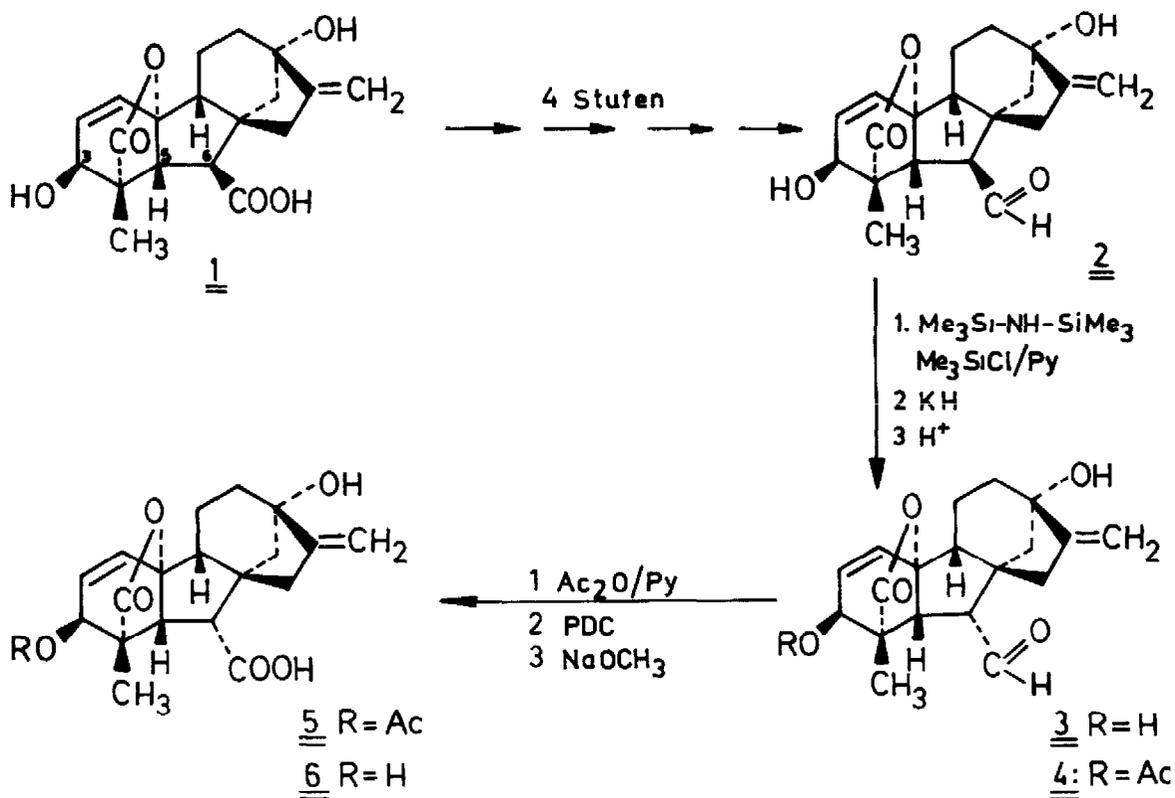
M. Lischewski und G. Adam

Institut für Biochemie der Pflanzen der Akademie der Wissenschaften der DDR,  
401 Halle (Saale), Deutsche Demokratische Republik

**Summary:** 2 is silylated, enolised with KH and converted by the addition of acid to a mixture of epimeric aldehydes 2 and 3. Subsequent acetylation, oxydation and deacetylation of 3 affords 6-Epi-gibberellin-A<sub>3</sub> (6).

Ein essentielles Strukturmerkmal endogener Gibberelline ist die 6 $\beta$ -ständige Carboxylfunktion <sup>2,3</sup>. Eine Veränderung dieser Gruppe, z. B. Veresterung oder Reduktion, führt zum weitgehenden Verlust der Phytohormonaktivität <sup>4</sup>. Für die Struktur-Wirkungsanalyse sind von besonderem Interesse Hormonanaloga mit 6 $\alpha$ -ständiger COOH-Gruppe. Nachfolgend berichten wir über die erstmalige Synthese von 6-Epi-gibberellin-A<sub>3</sub> (6) aus Gibberellin-A<sub>3</sub> (1).

Zur Epimerisierung wird Gibberellin-A<sub>3</sub>-7-aldehyd (2), welches in 4 Stufen aus 1 zugänglich ist <sup>5</sup>, silyliert (Hexamethyldisilazan, Trimethylchlorsilan in Pyridin, 3 Stdn. bei 20 °C) und mit 1.1 Äquivalenten KH enolisiert <sup>6</sup> (abs. THF, 1 Std. bei 20 °C unter Argon). Mit Eisessig/H<sub>2</sub>O erhält man eine Mischung der beiden epimeren Aldehyde 2 und 3. SiO<sub>2</sub>-Chromatographie liefert in 29 % d. Th. den Ausgangsaldehyd 2 und in 43 % d. Th. 6-Epi-gibberellin-A<sub>3</sub>-7-aldehyd (3) [Schmp.: 185 - 187 °C (Aceton/n-Hexan);  $[\alpha]_D^{26} + 2.4$  (c = 0.35 in Ethanol)]. Die Enolisierung kann auch mit Lithium-diisopropylamid anstelle von KH erfolgen. Zum Schutz der oxydationsempfindlichen sec. OH-Gruppe wird 3 mit Acetanhydrid in Pyridin (2 Stdn. bei 20 °C) acetyliert. Nachfolgende Oxydation von 4 mit 2 Äquivalenten FDC (in DMF, 4 Stdn. bei 20 °C) und Entacetylierung des erhaltenen 5 mit 2 Äquivalenten NaOCH<sub>3</sub> (0.2 n NaOCH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH-Lösung, 15 Min. bei 20 °C) liefert in 52 %iger Ausbeute 6-Epi-gibberellin-A<sub>3</sub> (6): Schmp.: 173 - 175 °C (Essigsäureethylester);  $[\alpha]_D^{28} - 14.5^\circ$  (c = 0.39 in Ethanol); IR (Nujol):  $\nu_{\max}$  3400 br. (OH), 1755 ( $\gamma$ -Lacton-CO) und



1720  $\text{cm}^{-1}$  (Saure-CO); MS 70 eV: m/e 346.1426 ( $\text{M}^+$ , ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6$  346.1418);  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ ): 1.26 (s, 18- $\text{H}_3$ ), 2.64 (d,  $J=10$  Hz, 6-H), 2.86 (d,  $J=10$  Hz, 5-H), 4.32 (m, 3-H), 4.88 und 5.23 (m, 17- $\text{H}_2$ ), 5.83 (dd,  $J=9$  Hz,  $J'=2.5$  Hz, 2-H) und 6.27 ppm (dd,  $J=9$  Hz,  $J'=1.5$  Hz, 1-H).

Eine Veresterung von **6** mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  ergibt 6-Epi-gibberellin- $\text{A}_3$ -methylester [Schmp.: 190 - 192  $^\circ\text{C}$  (Ether/n-Hexan);  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 14.0^\circ$  ( $c = 0.34$  in Ethanol)].  
Über die biologische Aktivität von **6** wird demnächst berichtet.

#### Literatur

- Gibberelline, 81. Mittell. (80. Mittell. vgl. G. Schneider, Tetrahedron, im Druck).
- V. M. Sponsel, G. V. Hoad, and L. J. Beeley, Planta 135, 143 (1977).
- G. V. Hoad, R. P. Pharis, I. D. Railton and R. C. Durley, Planta 130, 113 (1976).
- G. Adam, M. Lischewski, B. Voigt, A. Meyer, Chr. Bergner und G. Sembdner, Tagungsber. Internat. Symp. "Wirkungsmechanismen von Herbiziden und syntn. Wachstumsregulatoren", 19. - 24. 3. 1979 in Muhlhausen; im Druck
- M. Lischewski und G. Adam, Tetrahedron Letters, 2569 (1975).
- C. A. Brown, J. Org. Chem., 39, 3913 (1974) dort weitere Literatur.