

PARTIALSYNTHESE VON 6-EPI-GIBBERELLIN-A₃¹

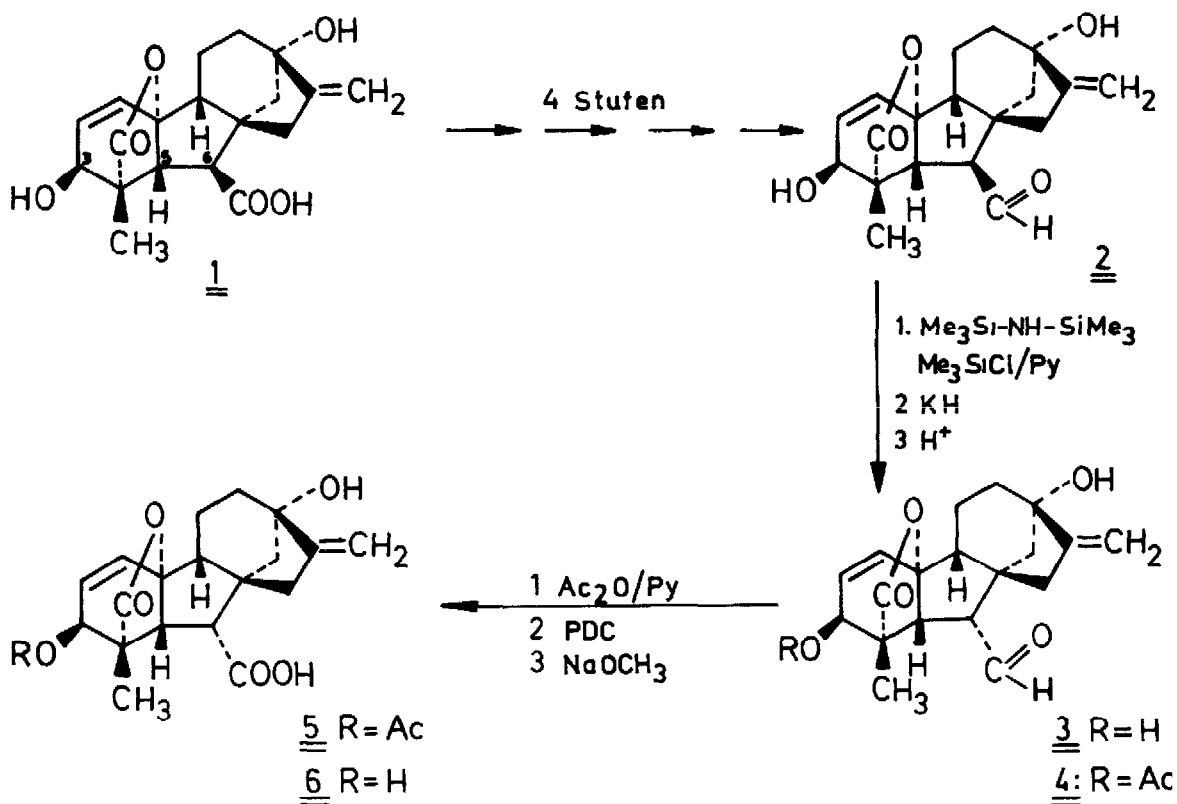
M. Lischewski und G. Adam

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-A₃ (6).

Ein essentielles Strukturmerkmal endogener Gibberelline ist die 6 β -ständige Carboxylfunktion ^{2,3}. Eine Veränderung dieser Gruppe, z. B. Veresterung oder Reduktion, führt zum weitgehenden Verlust der Phytohormonaktivität ⁴. Für die Struktur-Wirkungsanalyse sind von besonderem Interesse Hormonanaloga mit 6 α -ständiger COOH-Gruppe. Nachfolgend berichten wir über die erstmalige Synthese von 6-Epi-gibberellin-A₃ (6) aus Gibberellin-A₃ (1).

Zur Epimerisierung wird Gibberellin-A₃-7-aldehyd (2), welches in 4 Stufen aus 1 zugänglich ist ⁵, silyliert (Hexamethyldisilazan, Trimethylchlorsilan in Pyridin, 3 Stdn. bei 20 °C) und mit 1.1 Äquivalenten KH enolisiert ⁶ (abs. THF, 1 Std. bei 20 °C unter Argon). Mit Eisessig/H₂O erhält man eine Mischung der beiden epimeren Aldehyde 2 und 3. SiO₂-Chromatographie liefert in 29 % d. Th. den Ausgangsaldehyd 2 und in 43 % d. Th. 6-Epi-gibberellin-A₃-7-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 NaOCH₃ (0.2 n NaOCH₃/CH₃OH-Lösung, 15 Min. bei 20 °C) liefert in 52 %iger Ausbeute 6-Epi-gibberellin-A₃ (6): Schmp.: 173 - 175 °C (Essigsäureethylester); $[\alpha]_D^{28} - 14.5^\circ$ (c = 0.39 in Ethanol); IR (Nujol): ν_{\max} 3400 br. (OH), 1755 (γ -Lacton-CO) und



1720 cm^{-1} (Saure-CO); MS 70 eV: m/e 346.1426 (M^+ , ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6$ 346.1418); $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- D_6): 1.26 (s, 18- 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- 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 CH_2N_2 ergibt 6-Epi-gibberellin- 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

1. Gibberelline, 81. Mittell. (80. Mittell. vgl. G. Schneider, *Tetrahedron*, im Druck).
2. V. M. Sponsel, G. V. Hoad, and L. J. Beeley, *Planta* 135, 143 (1977).
3. G. V. Hoad, R. P. Pharis, I. D. Railton and R. C. Durley, *Planta* 130, 113 (1976).
4. 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
5. M. Lischewski und G. Adam, *Tetrahedron Letters*, 2569 (1975).
6. C. A. Brown, *J. Org. Chem.*, 39, 3913 (1974) dort weitere Literatur.