

## GIBBERELLINE—XII<sup>1</sup>

### ZUR UMLAGERUNG VON 8,15-EPOXY-GIBBERELLINSÄURE

K. SCHREIBER, G. SCHNEIDER<sup>2</sup> und G. SEMBDNER

Institut für Kulturpflanzenforschung Gatersleben der Deutschen Akademie der Wissenschaften  
zu Berlin, DDR

(Received Germany 10 February 1967; accepted for publication 10 April 1967)

**Abstract**—Employing different conditions the isomerization of gibberellic acid 8S,15-epoxide (I), its O(2)-acetate (II), and of *allo*-gibberic acid 8S,15-epoxide (XI) yielded by Wagner-Meerwein rearrangement 8-oxo-7 $\beta$ -hydroxymethyl derivatives V(“ketone C”), VI, and XII, respectively. The latter compound XII has been also prepared by vigorous acid treatment of compounds I and V.

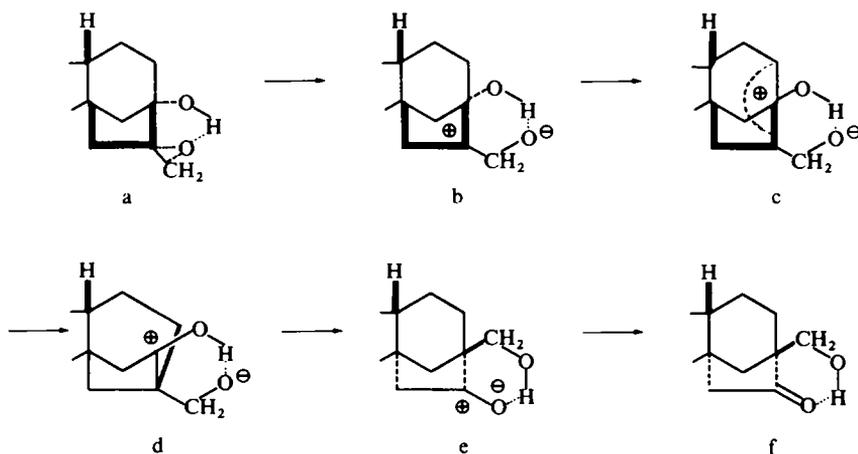
Wie bereits berichtet, lässt sich Gibberellinsäure (Gibberellin A<sub>3</sub>) durch Reaktion mit Perbenzoesäure in das 8,15-Epoxyd I überführen.<sup>3-5</sup> Bei diesem Epoxyd handelt es sich um eine relativ instabile Verbindung, die sich schon unter milden Reaktionsbedingungen (z.B. Erhitzen mit Wasser, Behandlung mit 0.1N HCl bei Raumtemp., Chromatographie an Kieselgel) leicht in ein Carbonylderivat (“Keton C”) vom Schmp. 243–244° und  $[\alpha]_D +100^\circ$  (EtOH) umlagert, für das die Struktur eines D-Homoketons diskutiert wurde.<sup>3</sup> Nach den nunmehr abgeschlossenen Untersuchungen trifft diese ursprüngliche Annahme nicht zu. Vielmehr besitzt “Keton C” die Struktur V (2 $\beta$ ,4 $\alpha\alpha$ -Dihydroxy-8-oxo-1 $\beta$ -methyl-7 $\beta$ -hydroxymethyl-gibb-3-en-1,10 $\beta$ -dicarbonsäure-1 $\rightarrow$ 4a-lacton).<sup>2</sup> Zum gleichen Ergebnis kamen unabhängig von uns Girotra und Wendler.<sup>6</sup>

In Übereinstimmung mit Struktur V lassen sich “Keton C” bzw. dessen Methylester VIII durch Acetanhydrid-Pyridin (24 bzw. 4 Stdn. bei Raumtemp.) glatt in die entsprechenden Diacetyl-derivate VII und X überführen. Verbindung VII erhielt man ausserdem bei Acetylierung (Acetanhydrid-Pyridin, 2 Min. bei Raumtemp.) des O(2)-Monoacetyl-Derivats VI, das durch Umlagerung von O(2)-Acetyl-8,15-epoxy-gibberellinsäure (II) gewonnen und durch seinen Methylester IX charakterisiert wurde. Die sehr leichte Acetylierbarkeit der zweiten Hydroxygruppe von VI, der Nachweis einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung z.B. bei Verbindung IX (IR-Bande bei 3545–3565 cm<sup>-1</sup>) und der stark negative Cotton-Effekt von V<sup>3</sup> stehen mit der angenommenen 8-Oxo-7 $\beta$ -hydroxymethyl-Struktur der Umlagerungsprodukte in Einklang. Auch die NMR-Spektren von Diacetyl-“Keton C” (VII) und seinem Methylester X korrespondieren mit diesem Strukturvorschlag und zeigen das erwartete Signal für die beiden Protonen der  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{—CH}_2\text{—O—}$  Gruppierung als Singulett bei  $\delta$  4.24 bzw. 4.09 ppm.

Für die sehr leicht und unter verschiedenen Bedingungen erfolgende Umlagerung der 7 $\alpha$ -Hydroxy-8,15-epoxyde I und II zu den 7 $\beta$ -Hydroxymethyl-8-ketonen V und VI muss ein intramolekularer Reaktionsablauf angenommen werden, der durch

eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der  $7\alpha$ -Hydroxy-Gruppe und dem Epoxydsauerstoff bedingt ist. Eine solche Wasserstoffbrückenbindung konnte tatsächlich nachgewiesen werden bei O(2)-Acetyl-8,15-epoxy-gibberellinsäuremethyl-ester (IV), der aus der freien Säure II oder durch partielle Acetylierung des Dihydroxy-esters III leicht zugänglich ist.

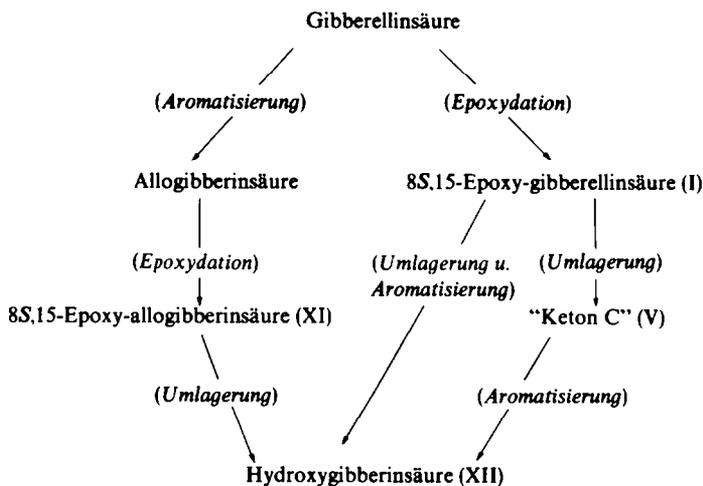
Das Auftreten dieser Wasserstoffbrücke gestattet zugleich, der Epoxygruppe die (8*S*)-Konfiguration zuzuordnen, die auch für das (-)-Kauran-16,17-epoxyd ermittelt wurde.<sup>7</sup> Zur gleichen Stereochemie kommt man, wenn der Einfluss der benachbarten OH-Gruppe bei der Epoxydation berücksichtigt wird. Durch Bildung einer Wasserstoffbrücke zur Persäure wird die eintretende Epoxygruppe in *cis*-Stellung dirigiert.<sup>8</sup>



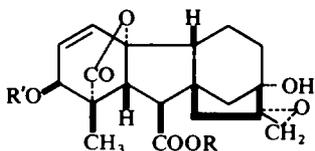
SCHEME 1

In *Schema 1* wird für die Umlagerung der  $7\alpha$ -Hydroxy-8*S*,15-epoxyde folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen: Zunächst wird bei Öffnung des Epoxydringes von (a) der durch (b) wiedergegebene sechsgliedrige Übergangszustand ausgebildet. Das entstandene Carbeniumion stabilisiert sich durch Wagner-Meerwein-Umlagerung analog der Allogibberinsäure-Gibberinsäure-Umwandlung;<sup>9, 10</sup> dabei führt Bindungsneubildung von C-8 zu C-6 zum Bindungsbruch zwischen C-6 und C-7 (c → d). Durch Verschiebung der negativen Ladung des Epoxydsauerstoffes über die Wasserstoffbrücke (d → e) kommt es zur Ausbildung der semipolaren Bindung der Carbonylfunktion, d.h. der 8-Oxo-7β-hydroxymethyl-Struktur (f).

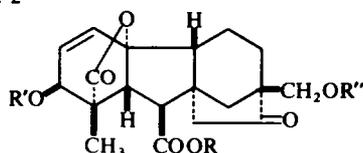
Bei Säurebehandlung von (-)-Kauran-16*S*,17-epoxyd, das bezüglich Ring C/D wie I aufgebaut ist, aber eine entsprechende, zum Epoxydring nachbarständige Hydroxygruppe nicht besitzt, erfolgt keine Umlagerung; statt dessen entsteht unter normaler Öffnung des Epoxydringes das erwartete 16*S*,17-Diol.<sup>7-11</sup> Dieser Befund stützt den in *Schema 1* vorgeschlagenen Mechanismus der Umlagerung. Analog wie die Gibberellin-epoxyde I und II liess sich auch 8*S*,15-Epoxy-allogibberinsäure (XI)<sup>3</sup> zur Hydroxygibberinsäure (XII) umlagern. Acetylierung von XII lieferte in rascher Reaktion das Acetylderivat XIII, Umsetzung mit Diazomethan den Methylester XIV. Die Hydroxygibberinsäure XII konnte entsprechend *Schema 2* auch durch Aromatisierung von Ring A (Erhitzen mit N HCl) aus "Keton C" (V)<sup>6</sup> bzw. direkt aus 8*S*,15-Epoxy-gibberellinsäure (I) dargestellt werden.



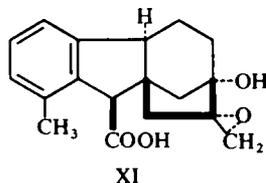
SCHEMA 2



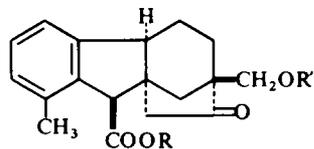
- I: R, R' = H  
 II: R = H; R' = Ac  
 III: R = Me; R' = H  
 IV: R = Me; R' = Ac



- V: R, R', R'' = H  
 VI: R, R'' = H; R' = Ac  
 VII: R = H; R', R'' = Ac  
 VIII: R = Me; R', R'' = H  
 IX: R = Me; R' = Ac; R'' = H  
 X: R = Me; R', R'' = Ac



XI



- XII: R, R' = H  
 XIII: R = H; R' = Ac  
 XIV: R = Me; R' = H

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boëtius bestimmt und sind korrigiert. Die optischen Drehwerte wurden, wenn nicht anders vermerkt, in Äthanol ermittelt. IR-Spektren: Zeiss-Zweistrahl-Spektralphotometer UR 10; UV-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 137 UV; NMR-Spektren: Varian-Spektrometer HA 100 in Deuteriochloroform als Lösungsmittel und Tetramethylsilan als internem Standard; Elektronenstoss-Massenspektren: Atlas-Massenspektrometer CH 4 bzw. AEI-Massenspektrometer MS 9. Zur Elementaranalyse wurden die Proben bei den jeweils angegebenen Temperaturen i. Hochvak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Paraffin bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der verwendete Petroläther hatte einen Sdp. von 60–70°; Essigsäureäthylester war stets frisch destilliert.

O(2)-Acetyl-8S,15-epoxy-gibberellinsäure (4 $\alpha$ .7 $\alpha$ -Dihydroxy-2 $\beta$ -acetoxy-8S,15-epoxy-1 $\beta$ ,8-dimethyl-gibb-3-en-1,10 $\beta$ -dicarbonsäure-1  $\rightarrow$  4a-lacton. II)

(a) O(2)-Acetyl-gibberellinsäure<sup>9,12</sup> (30 mg) wurde in 1 ml Dioxan gelöst, mit Perbenzoesäure (25 mg, 2:5 Mol.) in Benzol (1 ml) versetzt und 96 Stdn. bei 5° stehengelassen (zur Methodik der Epoxydation vgl. Lit.<sup>3</sup>). Nach Zugabe von Petroläther (8 ml) kristallisierten 30 mg II als Blättchen aus; nach Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester-Petroläther Schmp. 217–218° (Zers.) und  $[\alpha]_D^{19} + 137.0^\circ$  ( $c = 0.35$ ). Zur Analyse wurde bei 80° getrocknet. (C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> (404.4): Ber.: C, 62.43; H, 5.99; Gef.: C, 62.31; H, 6.05%). IR-Banden (Nujol): 790, 878, 954, 980, 1011, 1027, 1103, 1240, 1650, 1730, 1744 (Schulter), 1786, 3310, 3510 cm<sup>-1</sup>. Elektronenstoss-Massenspektrum: M<sup>+</sup> bei  $m/e$  404.<sup>13</sup>

(b) 8S,15-Epoxy-gibberellinsäure (I)<sup>3,4</sup> (30 mg) wurde mit Acetanhydrid (2 ml) und Pyridin (2 ml) 15 Stdn. bei Raumtemp. acetyliert. Nach Versetzen mit Eiswasser, Ansäuern mit 3N HCl und Extraktion mit Essigsäureäthylester erhielt man 31 mg (II), das sich mit dem nach (a) dargestellten II als vollkommen identisch erwies.

O(2)-Acetyl-8S,15-epoxy-gibberellinsäuremethylester (4 $\alpha$ .7 $\alpha$ -Dihydroxy-2 $\beta$ -acetoxy-8S,15-epoxy-1 $\beta$ ,8-dimethyl-1-carboxy-gibb-3-en-10 $\beta$ -carbonsäuremethylester-1  $\rightarrow$  4a-lacton. IV)

(a) Verbindung II (10 mg) wurde in Methanol (1 ml) gelöst und mit äther. Diazomethan bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak. kristallisierte IV aus Essigsäureäthylester-Petroläther als Prismen (6 mg) mit Schmp. 176–177° und  $[\alpha]_D^{19} + 135.0^\circ$  ( $c = 0.32$ , Chlf). Zur Analyse wurde bei 80° getrocknet. (C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> (418.4): Ber.: C, 63.21; H, 6.27; Gef.: C, 63.20; H, 6.45%). IR-Banden (Chlf): 898, 940, 980, 996, 1022, 1100, 1120, 1137, 1160, 1248, 1610, 1740, 1783, 3520 cm<sup>-1</sup>; (CCl<sub>4</sub>, 3 mg/5.5 ml): 3530–3540 cm<sup>-1</sup>.

(b) Verbindung III<sup>3</sup> (15 mg) wurde mit Acetanhydrid (1.1 ml) und Pyridin (1.0 ml) 24 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Verdünnen mit Wasser (7 ml), Ansäuern und Extraktion mit Essigsäureäthylester ergab ein Rohprodukt (14 mg), das sich nach Kristallisation aus Essigsäureäthylester-Petroläther mit nach (a) gewonnenem IV als identisch erwies.

O(2)-Acetyl-“Keton C” (4 $\alpha$ -Hydroxy-2 $\beta$ -acetoxy-8-oxo-1 $\beta$ -methyl-7 $\beta$ -hydroxymethyl-gibb-3-en-1,10 $\beta$ -dicarbonsäure-1  $\rightarrow$  4a-lacton. VI)

Verbindung II (150 mg) wurde in Wasser (12 ml) unter Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen schied sich VI als Nadeln (100 mg) ab, Schmp. 198–201°. Aus der Mutterlauge konnten durch Extraktion mit Essigsäureäthylester weitere 25 mg gewonnen werden. Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester-Petroläther ergab reines VI vom Schmp. 215° und  $[\alpha]_D^{19} + 157.7^\circ$  ( $c = 0.41$ ). Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet. (C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> (404.4): Ber.: C, 62.43; H, 5.99; Gef.: C, 62.69; H, 6.02%). IR-Banden (Nujol): 890, 913, 970, 996, 1022, 1040, 1112, 1220, 1238, 1718, 1750, 1765, 3560 cm<sup>-1</sup>. UV-Bande (EtOH):  $\lambda_{\max} = 295$  nm ( $\log \epsilon = 1.56$ ).

O(2)-Acetyl-“Keton-C”-methylester (4 $\alpha$ -Hydroxy-2 $\beta$ -acetoxy-8-oxo-1 $\beta$ -methyl-7 $\beta$ -hydroxymethyl-1-carboxy-gibb-3-en-10 $\beta$ -carbonsäuremethylester-1  $\rightarrow$  4a-lacton, VII)

Verbindung VI (20 mg) wurde in Methanol (5 ml) gelöst und mit einer äther. Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Der nach Abdestillieren der Lösungsmittel verbliebene Rückstand ergab beim Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester-Petroläther Nadeln vom Schmp. 199–201° und  $[\alpha]_D^{19} + 128.0^\circ$ ; ( $c = 0.39$ ). Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet. (C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> (418.4): Ber.: C, 63.21; H, 6.27; Gef.: C, 63.30; H, 6.22%). IR-Banden (Nujol): 898, 960, 970, 1000, 1044, 1112, 1200, 1234, 1640, 1735, 1745, 1770, 3550 cm<sup>-1</sup>; (CCl<sub>4</sub>, 4.5 mg/5 ml): 3545–3565 cm<sup>-1</sup>.

Diacetyl-“Keton C” (4 $\alpha$ -Hydroxy-2 $\beta$ -acetoxy-8-oxo-1 $\beta$ -methyl-7 $\beta$ -acetoxymethyl-gibb-3-en-1,10 $\beta$ -dicarbonsäure-1  $\rightarrow$  4a-lacton VII)

(a) “Keton C” (V, Schmp. 243–244°,  $[\alpha]_D^{18} + 100^\circ$ )<sup>3</sup> (80 mg) wurde mit Acetanhydrid (0.5 ml) und Pyridin (0.6 ml) 24 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Verdünnen mit Wasser (4 ml) und Ansäuern mit N HCl ergab Essigsäureäthylesterextraktion 80 mg amorphes Produkt. Kristallisation aus Methanol-Wasser lieferte VII als Hydrat mit Schmp. 118°. Nach Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 100° i. Vak. Schmp. 174–175°.  $[\alpha]_D^{19} + 140.0^\circ$  ( $c = 0.48$ ). Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet. (C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub> (446.4): Ber.: C, 61.93; H, 5.88; Gef.: C, 61.98; H, 5.70%). IR-Banden (Nujol): 891, 913, 960, 975, 1004, 1030, 1091, 1112, 1220, 1240, 1637, 1728, 1750, 1788 cm<sup>-1</sup>. NMR-Spektrum:  $\delta$  1.32 (s; 12-H<sub>3</sub>), 2.08 bzw. 2.18 (2s; 2 OAc), 2.86 (d,  $J = 7$  Hz; 10-H), 3.12 (dd,  $J = 8$  und 3 Hz; 4b-H), 3.42 (d,  $J = 7$  Hz; 10a-H), 4.24 (s; —CH<sub>2</sub>—O— an C-7), 5.46 (d,  $J = 4$  Hz; 2-H), 5.97 (dd,  $J = 10$  und 4 Hz; 3-H), 6.54 ppm (d,  $J = 10$  Hz; 4-H).

(b) Verbindung VI (10 mg) wurde mit Acetanhydrid (10 mg) und Pyridin (0.25 ml) versetzt. Nach 2 Min. Reaktionszeit bei Raumtemp. zeigte das Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G "Merck". Entwicklung mit Chlf.—Essigsäureäthylester—Essigsäure = 50:40:10), dass alles Monoacetat zum Diacetat umgesetzt war.

*Diacyl-"Keton-C"-methylester (4 $\alpha$ -Hydroxy-2 $\beta$ -acetoxy-8-oxo-1 $\beta$ -methyl-7 $\beta$ -acetoxymethyl-1-carboxy-gibb-3-en-10 $\beta$ -carbonsäuremethylester-1  $\rightarrow$  4 $\alpha$ -lacton, X)*

(a) Verbindung VIII (Schmp. 218–220°,  $[\alpha]_D^{21} + 95^\circ$  in MeOH<sup>3</sup>; 32 mg) wurde mit Acetanhydrid (0.45 ml) und Pyridin (0.50 ml) versetzt und nach 4 Stdn. i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Kristallisation des Rückstandes aus Essigsäureäthylester-Petroläther ergab Blättchen (25 mg) vom Schmp. 179–180° und  $[\alpha]_D^{19} + 138.0^\circ$  ( $c = 0.47$ ) [Lit.<sup>6</sup>: Schmp. 170–172°]. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet. (C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub> (460.5): Ber.: C, 62.66; H, 6.14; Gef.: C, 62.20; H, 5.99%). IR-Banden (Nujol): 889, 903, 954, 980, 1002, 1010, 1042, 1108, 1198, 1215, 1240, 1645, 1732–1760, 1785 cm<sup>-1</sup>. NMR-Spektrum:  $\delta$  1.12 (s; 12-H<sub>3</sub>), 1.92 bzw. 2.00 (2s; 2 OAc), 2.68 (d, 7 Hz; 10-H), 2.90 (dd,  $J = 21$  und 5 Hz; 4b-H), 3.30 (d,  $J = 8$  Hz; 10a-H), 3.73 (s; OCH<sub>3</sub>), 4.09 (s; —CH<sub>2</sub>O— an C-7), 5.42 (d,  $J = 4$  Hz; 2-H), 5.95 (dd,  $J = 10$  und 3 Hz; 3-H), 6.52 ppm (d,  $J = 10$  Hz; 4-H). Elektronenstoss-Massenspektrum: M<sup>+</sup> bei *m/e* 460.<sup>13</sup>

(b) Verbindung VII (10 mg) wurde in Methanol (2 ml) mit äther. Diazomethan verestert. Der erhaltene Methylester erwies sich mit nach (a) gewonnenem X als identisch.

*Hydroxygibberinsäure (8-Oxo-1-methyl-7 $\beta$ -hydroxymethyl-4 $\beta\alpha$ -gibba-A-trien-10 $\beta$ -carbonsäure, XII)*

(a) Verbindung I<sup>3,4</sup> (500 mg) wurde mit N HCl (50 ml) 1 Stde. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Extraktion des Reaktionsgemisches mit Äther ergab 400 mg amorphes Produkt. Kristallisation aus Essigsäureäthylester-Petroläther lieferte XII vom Schmp. 189° und  $[\alpha]_D^{19} - 2.2^\circ$  ( $c = 0.47$ ) [Lit.<sup>6</sup>: Schmp. 181–184°]. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet. (C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (300.3): Ber.: C, 72.06; H, 6.72; Gef.: C, 71.76; H, 6.43%). IR-Banden (Nujol): 782, 794, 806, 860, 880, 968, 1020, 1048, 1080, 1120, 1168, 1600, 1695, 1730, 3440 cm<sup>-1</sup>. UV-Bande (EtOH):  $\lambda_{\max} = 300$  nm ( $\log \epsilon = 1.68$ ).

(b) "Keton C" V (5 mg) wurde mit N HCl (3 ml) 15 Min. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Aus der Lösung kristallisierte beim Abkühlen XII als Nadeln (3 mg) mit Schmp. 188–189°, identisch mit nach (a) dargestelltem XII.

(c) Verbindung XI<sup>3</sup> (10 mg) wurde in 0.1 N HCl (4 ml) und Methanol (4 ml) gelöst. Nach 72 Stdn. Aufbewahren bei Raumtemp. wurde aufgearbeitet: 5 mg XII vom Schmp. 187–188°, identisch mit dem nach (a) gewonnenen Präparat.

*Acetoxygibberinsäure (8-Oxo-1-methyl-7 $\beta$ -acetoxymethyl-4 $\beta\alpha$ -gibba-A-trien-10 $\beta$ -carbonsäure, XIII)*

Hydroxygibberinsäure (XII) (30 mg) wurde mit Acetanhydrid (0.3 ml) und Pyridin (0.4 ml) 2 Stdn. bei Raumtemp. stengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser (7 ml) verdünnt, mit 3N HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Beim Einengen der äther. Lösung erhielt man 25 mg amorphes Produkt IR-Banden (Chlf): 972, 1042, 1097, 1120, 1256, 1607, 1663, 1713, 1750 cm<sup>-1</sup>.

*Hydroxygibberinsäuremethylester (8-Oxo-1-methyl-7 $\beta$ -hydroxymethyl-4 $\beta\alpha$ -gibba-A-trien-10 $\beta$ -carbonsäure-methylester, XIV)*

Verbindung XII (30 mg) wurde in Methanol (2 ml) gelöst und mit äther. Diazomethanolösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Der nach Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. verbliebene Rückstand kristallisierte aus Äther-Petroläther als Blättchen (25 mg) vom Schmp. 155–157° und  $[\alpha]_D^{19} + 0.8^\circ$  ( $c = 0.35$ ) [Lit.<sup>6</sup>: Schmp. 153–154°]. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet. (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (314.4): Ber.: C, 72.67; H, 7.06; Gef.: C, 72.11; H, 6.93%). IR-Banden (Nujol): 778, 793, 810, 882, 928, 965, 1020, 1048, 1069, 1121, 1167, 1200, 1230, 1605, 1736 (Schulter), 1745, 3545–3570 cm<sup>-1</sup>; (CCl<sub>4</sub>, 4.0 mg/6.0 ml); 3545–3570 cm<sup>-1</sup>.

*Danksagung*—Herrn Privatdozent Dr. H. Budzikiewicz, Braunschweig, sind wir für die Aufnahme der NMR- und Massenspektren sehr verbunden. Die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn R. Martin, Leipzig, ausgeführt.

#### LITERATUR

<sup>1</sup> XI. Mitteil.: I Focke, G. Sembdner und K. Schreiber, *Biol. Zbl.* im Druck.

<sup>2</sup> Teil der im August 1966 eingereichten Dissertation, Univ. Halle (Saale); über die hier mitgeteilten

Ergebnisse wurde von G. Schneider am 29.11.1966 in Gatersleben und am 22.12.1966 in Halle bereits vorgetragen.

- <sup>3</sup> K. Schreiber, G. Schneider und G. Sembdner. *Tetrahedron* **22**, 1437 (1966).
- <sup>4</sup> P. J. Keay, J. S. Moffatt und T. P. C. Mulholland. *J. Chem. Soc.* 1605 (1965).
- <sup>5</sup> Zur Nomenklatur und Bezifferung der Gibberelline vgl. Lit.<sup>3</sup> sowie G. Schneider, G. Sembdner und K. Schreiber. *Gibberelline, ihre Derivate und Abbauprodukte. Eine tabellarische Übersicht*. Akademie-Verlag, Berlin (1966); *Kulturpflanze* **13**, 267 (1965).
- <sup>6</sup> N. N. Girotra und N. L. Wendler. *Tetrahedron Letters* 6431 (1966).
- <sup>7</sup> J. R. Hanson. *Tetrahedron* **23**, 801 (1967).
- <sup>8</sup> A. Rosowsky in: A. Weissberger. *Heterocyclic Compounds with Three- and Four-Membered Rings*. Part 1. Interscience. New York, London, Sydney (1964); M. Mousseron-Canet, L. Labeeuw und J. C. Lanet. *C. R. Acad. Sci., Paris* **262** C 1438 (1966).
- <sup>9</sup> B. E. Cross. *J. Chem. Soc.* 4670 (1954).
- <sup>10</sup> T. P. C. Mulholland. *J. Chem. Soc.* 2693 (1960).
- <sup>11</sup> J. R. Hanson. *J. Chem. Soc.* 5061 (1963); L. H. Briggs, R. C. Cambie und P. S. Rutledge. *J. Chem. Soc.* 5374 (1963).
- <sup>12</sup> K. Schreiber, G. Schneider, G. Sembdner und I. Focke. *Phytochem* **5**, 1221 (1966).
- <sup>13</sup> H. Budzikiewicz, G. Schneider, K. Schreiber und G. Sembdner. Veröffentlichung in Vorbereitung.