

## PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN—XXXII<sup>1</sup> PHOTOCHEMIE VON GIBBERELLIN C; WEGE ZUR FUNKTIONALISIERUNG VON GIBBANEN IN POSITION 8 UND 11

G. ADAM\* und T. v. SUNG

Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin der AdW der DDR, Halle/S., DDR

(Received in Germany 19 June 1978)

**Abstract**—The  $n \rightarrow \pi^*$  photochemistry of saturated diterpenoid ketones of the gibberellin C type 1 has been investigated. A Norrish type I cleavage leading to  $\Delta^{7(11)}$ -unsaturated 7,8-seco-8-aldehydes 5 and 6, respectively, takes place as the main process. These secoaldehydes upon prolonged irradiation undergo intramolecular "crossed" photocycloaddition to the highly strained oxetanes 7 and 8. The oxetane methylester 8 represents a suitable key compound for proton catalyzed ring opening reactions under nucleophilic attack at C-8. In such a manner a series of 8 $\alpha$ ,11 $\alpha$ -bifunctionalized gibbanes 12–20 have been prepared in good yields and under mild conditions.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Photochemie von gesättigten Diterpenoidketonen der Gibberellin-Reihe fanden wir kürzlich,<sup>2</sup> dass die Norrish I-Spaltung von Dehydro-GA<sub>1</sub> regio- und stereospezifisch zu Ring A-geöffneten ungesättigten Secoaldehyden führt. Nachfolgend berichten wir über Phototransformationen ausgehend von diterpenoiden 5-Ringketonen des Gibberellin C-Typs<sup>3</sup> sowie thermische Folgereaktionen der erhaltenen Photoprodukte, die einen Weg zur Funktionalisierung von Gibberellin-Verbindungen in Position 8 und 11 des Gibban-Skeletts<sup>4</sup> eröffnen.

Als Modellverbindung diente das durch Wagner-Meerwein-Umlagerung von GA<sub>1</sub> dargestellte Gibberellin C<sup>3,6</sup> (I) bzw. dessen Methylester 2. Photolyse von 2 in Essigsäureäthylester (Argonatmosphäre) unter  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsbedingungen des Carbonylchromophors lieferte nach 13stdg. Bestrahlungszeit als Hauptprodukt den amorphen  $\Delta^{7(11)}$ -7,8-Secoaldehydester 6, der nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>/Celite 1:1 in 40proz. Ausbeute erhalten wurde. Die Struktur dieses Photoprodukts ergab sich aus folgenden physikalischen Daten: Im Kationen-<sup>7</sup> und Anionenspektrum<sup>8</sup> zeigen Peaks höchster Massenzahl bei *m/e* 362 und 361 ( $M^+$  bzw.  $M^- - 1$ ) ein gegenüber dem Ausgangsketon 2 unverändertes Molgewicht an. Neben typischen Gibberellin-Fragmentationen<sup>9</sup> treten zusätzliche Schlüsselbruchstücke auf, die z.B. im Anionenspektrum bei *m/e* 332 ( $M^- - HCHO$ ), 319 ( $M^- - CH_2CHO$ ) und 273 ( $M^- - CH_2CHO - CO - H_2O$ ) liegen und auf eine erfolgte Öffnung des D-Ringes unter Bildung einer  $-CH_2-CHO$ -Seitenkette hinweisen. Das IR-Spektrum (Chloroform) erhält neben Banden bei 1650 ( $-CH=C<$ ), 1730 (Estercarbonyl), 1770 ( $\gamma$ -Lacton) und 3620  $cm^{-1}$  (OH) Aldehydabsorption bei 2740  $cm^{-1}$ . Bemerkenswert ist im UV-Spektrum von 5 eine erhöhte  $n \rightarrow \pi^*$ -Carbonylabsorption bei  $\lambda_{max}$  265 ( $\epsilon = 695$ ), die einen Homokonjugationseffekt zwischen Aldehydcarbonylgruppe und  $\Delta^{7(11)}$ -Doppelbindung signalisiert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird mit einem Singulett bei  $\delta$  (ppm) 1.53 der vinyliche Charakter der 7-Methyl-Gruppe und durch ein Triplett bei 9.58 ppm ( $J = 2.5$  Hz) die neugebildete 8-Aldehyd-Funktion angezeigt. Das olefinische

11-Proton tritt als Singulett bei 5.63 ppm auf und beweist die  $\Delta^{7(11)}$ -Position der eingeführten C=C-Doppelbindung.

Als Nebenprodukt entsteht bei der Photolyse von 2 das Keton 3, welches bei Anwesenheit von Äthanol als Secodiester 4 (7proz. Ausbeute) nachgewiesen wurde. Seine Struktur folgt aus hochaufgelösten Massenspektren ( $M^+$  gef. 408.2135 = C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub>) sowie IR- und NMR-Daten (vgl. Experimenteller Teil).

Als Bildungsmechanismus für die Photoprodukte 6 und 4 ist eine  $\alpha$ -Spaltung des angeregten Ketons 2 zum Acyl-Alkyl-Diradikal<sup>10,11</sup> und dessen anschließende Stabilisierung durch intramolekularen H-Transfer über 5gliedrig-cyclische Übergangszustände gemäss a zum Secoaldehyd 6 bzw. entsprechend b unter Kettenbildung<sup>12</sup> anzunehmen. Eine photochemische Bildung des isomeren  $\Delta^6$ -Secoaldehyds wurde nicht beobachtet. Seine Entstehung aus dem intermediären Acyl-Alkyl-Diradikal durch intramolekularen Transfer des 6 $\alpha$ -ständigen Wasserstoffs kann nach Modellbetrachtungen nur nach Konformationsänderung unter Ausbildung einer sesselähnlichen Ring C-Konformation stattfinden. Dagegen wird sowohl der  $\Delta^{7(11)}$ -Secoaldehyd 6 als auch das Keton 3 gemäss a bzw. b aus der stabilen C-Sesselkonformation des Diradikals heraus gebildet, die somit ausschliesslich reagiert. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit Untersuchungen von Agosta und Wolff<sup>13</sup> zur Konformationskontrolle der Photoreaktivität von Bicyclo[3,2,1]octan-6-onen, die ein einfaches Modell für das C/D-Ringsystem von 1 bzw. 2 darstellen.

Unter analogen Bestrahlungsbedingungen entstand bei Photolyse von Gibberellin C (I) als Hauptprodukt die amorphe Secoaldehydcarbonsäure 5 mit *m/e* 348 ( $M^+$ ) (38proz. Ausbeute), die bei Diazomethan-Methylierung quantitativ den Methylester 6 lieferte. Reduktion von 6 mit Natriumborant in Methanol führte zum Diol 10, das mit Acetanhydrid/Pyridin zur Diacetylverbindung 11 acyliert wurde.

Ungesättigte Carbonylverbindungen können bei geeigneter Position der C=C-Doppelbindung intramolekulare Photocycloaddition eingehen, die einen Spezialfall der Paterno-Büchi-Reaktion darstellt. In jüngster Zeit durchgeführte eingehende Untersuchungen dieses Reak-

tionstyps zeigten seinen grossen präparativen Wert zur Synthese neuartiger hochgespannter Ringsysteme.<sup>14,15</sup> Die von uns dargestellten  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Gibbansecoaldehyde **5** und **6** stellen potentielle Vorstufen für eine solche intramolekulare Cycloaddition dar, weshalb ihre Weiterreaktion unter Bedingungen einer spezifischen  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung des Aldehydchromophors untersucht wurde. In der Tat erwiesen sich **5** und **6** gegenüber weiterer Bestrahlung als instabil. So lieferte die 48stdg. Photolyse von **6** in Essigsäureäthylester (Pyrex, Argonatmosphäre) nach Chromatographie an Kiesegel/Celite 1:1 in 67proz. Ausbeute eine neue polare Verbindung. Kationen- und Anionenspektren zeigten mit Molpeaks bei  $m/e$  362 ( $M^+$ ) bzw. 361 ( $M^-$ ) an, dass das neue Photoprodukt mit dem Ausgangsaldehyd **6** isomer ist. Die kationische Ionisierung lieferte charakteristische Fragmente bei  $m/e$  344 ( $M^+ - H_2O$ ), 332 ( $M^+ - HCHO$ ), 330 ( $M^+ - CH_3OH$ ), 318 ( $M^+ - CO_2$ ), 316 ( $M^+ - H_2O - CO$ ), 302 ( $M^+ - HCOOCH_3$ ), 288 ( $M^+ - H_2O - 2CO$ ) und 284 ( $M^+ - HCOOCH_3 - H_2O$ ), wobei die Abspaltung von HCHO auf die Anwesenheit eines Oxetanringes<sup>16</sup> deutet. Das IR-Spektrum enthält Absorption bei 3628 (OH), 1770 ( $\gamma$ -Lacton), 1730 (Estercarbonyl) und  $946\text{ cm}^{-1}$  (Oxetan).

In Abänderung eines vorläufigen Strukturvorschlags als 8(7 $\rightarrow$ 11)-abeo-7,8-Epoxy-gibban<sup>3</sup> zeigten weitere Strukturuntersuchungen an diesem Photooxetan und seiner durch protonenkatalysierte Ringöffnung gewonnenen Transformationsprodukte das Vorliegen eines aus **6** durch "gekreuzte" Photocycloaddition gebildeten hochgespannten  $8\beta,11\alpha$ -Epoxygibbans **8**. Im 100-MHz-NMR-Spektrum dieser Verbindung erscheint das Singulett der 7-Methyl-Gruppe ungewöhnlich tief verschoben bei  $\delta$  1.33 ppm, was auf einen "deshielding"-Effekt durch den Oxetansauerstoff zurückgeführt werden muss. Zwischen den Protonen an C-8 und 11 wird eine "long range" Spin-spin-Kopplung über  $4\sigma$ -Bindungen mit einer Kopplungskonstante von  $J = 6\text{ Hz}$  beobachtet, wobei das  $11\beta$ -Protonensignal als Dublett bei 3.81 und das Signal des  $8\alpha$ -Protons als doppeltes Dublett bei 3.96 ppm mit  $J_{8\alpha-11\beta H} = 6\text{ Hz}$  und  $J_{8\alpha-9\beta H} = 2\text{ Hz}$  auftritt. Bemerkenswert ist weiterhin die stark unterschiedliche chemische Verschiebung beider 9-Protonen: So erscheint das Signal des  $9\beta$ -Protons als doppeltes Dublett bei 1.44 ppm mit der geminalen Kopplungskonstante  $J_{9\alpha-9\beta H} = 13\text{ Hz}$  und einer vicinalen Kopplungskonstante  $J_{8\alpha-9\beta H} = 2\text{ Hz}$ , während das  $9\alpha$ -Proton—bedingt durch Nahstellung zum Äthersauerstoff der  $\gamma$ -Lactonbrücke—einen "deshielding"-Effekt erfährt und als Dublett bei 2.74 ppm ( $J = 13\text{ Hz}$ ) liegt. Die Zuordnung dieser NMR-Signale wurde durch Spin-spin-Entkopplungsversuche und INDOR-Messungen gesichert. Beispielsweise liess die Einstrahlung der  $8\alpha$ -Protonen-Frequenz das doppelte Dublett des  $9\beta$ -Protons bei 1.44 ppm zum Dublett mit  $J = 13\text{ Hz}$  kollabieren. Übereinstimmend damit vereinfachte sich das doppelte Dublett des  $8\alpha$ -Protons bei 3.96 ppm zum Dublett ( $J = 6\text{ Hz}$ ), wenn die Resonanzfrequenz des  $9\beta$ -Protons eingestrahlt wurde.

Die photochemische Synthese von **8** ist auch direkt aus Gibberellin-C-methylester (**2**) durch seine längere UV-Bestrahlung ohne Isolierung des als Intermediärprodukt auftretenden  $\Delta^{7(11)}$ -ungesättigten 7,8-Seco-8-aldehyds **6** möglich. So lieferte 100stdg. UV-Bestrahlung von **2** in Essigsäureäthylester nach Chromatographie an Kiesegel/Celite 1:1 das kristalline Oxetan **8** in 52.5proz. Ausbeute. Acetylierung von **8** mit Acetanhydrid/Pyridin lieferte die O(2)-Acetyl-Verbindung **9** mit  $m/e$  404 ( $M^+$ ) bzw. 403 ( $M^-$ ).

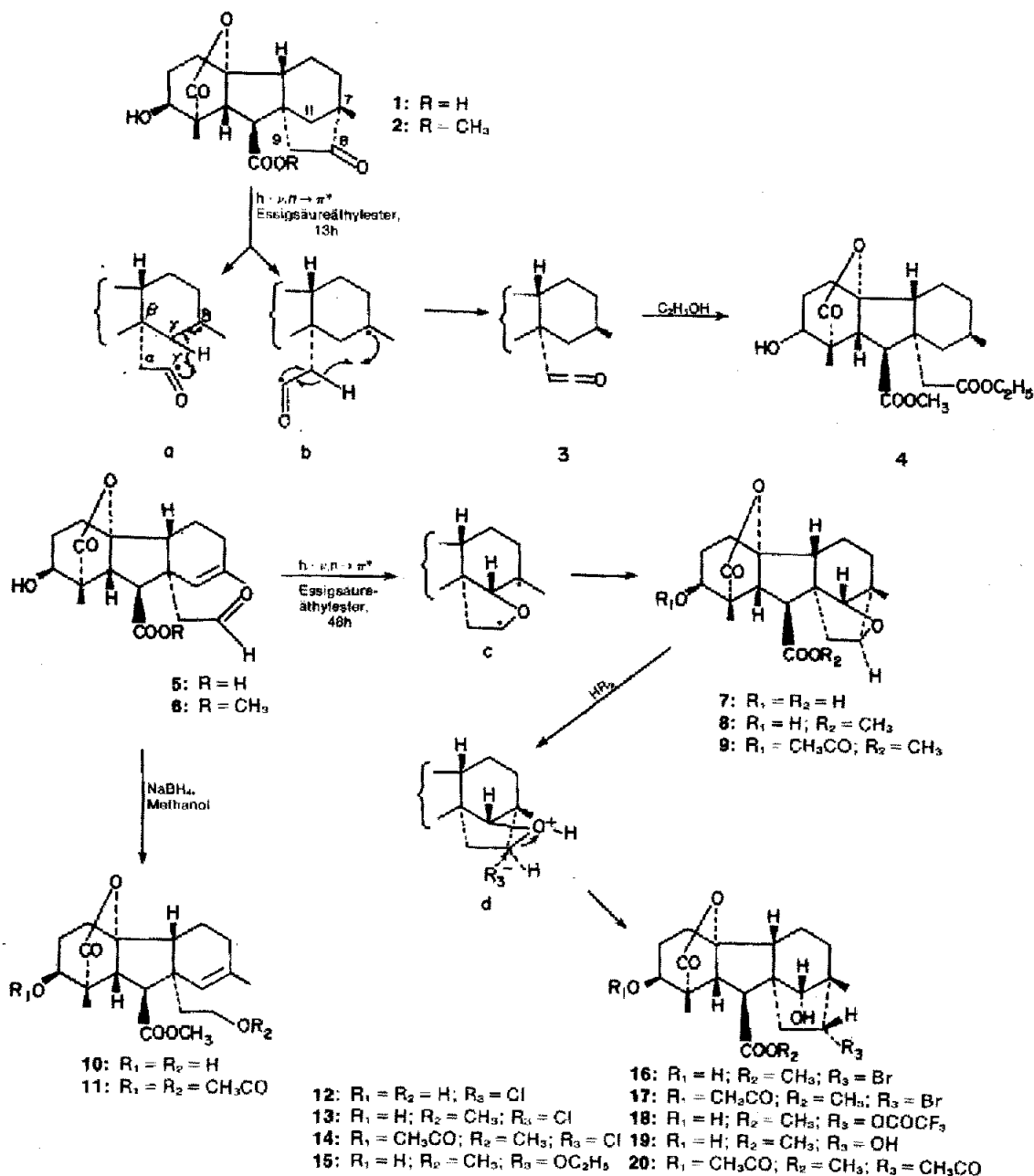
Zur Gewinnung der entsprechenden Oxetancarbonsäure wurde Gibberellin C (**1**) unter analogen Bedingungen bestrahlt. Die nach dünnschichtchromatographischen Befunden entstandene Säure **7** erwies sich jedoch als instabil und zersetzte sich bei Versuchen zur säulenchromatographischen Reinigung quantitativ. Methylierung des rohen Photolyseprodukts mit Diazomethan ergab den stabileren Ester **8**, der sich nach chromatographischer Reinigung in allen Eigenschaften mit dem durch Weiterbestrahlung von **6** erhaltenen Produkt als identisch erwies.

Mechanistische Studien intramolekularer Photocycloadditionen  $\gamma,\delta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen wurden 1975 von Sauer *et al.*<sup>14</sup> sowie Dalton *et al.*<sup>15</sup> publiziert. Insbesondere zeigten Quenching- und Sensibilisierungsversuche an einfachen Modellsystemen, dass es sich hierbei um Mechanismen unter Beteiligung von  $S_1$ -Zuständen handelt. Damit im Einklang stehen eigene Quenching-Versuche mit Sauerstoff, der ohne Einfluss auf die Entstehung von **8** aus **6** ist. Entsprechend dürfte die photochemische Bildung von **8** aus **6** über eine rasche Deaktivierung des  $S_1$ -Zustandes von **6** durch intramolekulare Wechselwirkung mit der  $\Delta^{7(11)}$ -Doppelbindung unter Bildung eines "Exciplex"<sup>17</sup> erfolgen, aus dem das Singulett-1,4-Diradikal **c** entsteht. Rekombination von **c** führt zum Oxetan **8**, während Rückspaltung wieder den Ausgangsaldehyd **6** liefert. Im Gegensatz zur Umsetzung  $6 \rightarrow 8$  wird die Photoreaktion  $2 \rightarrow 6 + 3$  durch Sauerstoff inhibiert, so dass die  $\alpha$ -Spaltung von **2** über einen  $T_1$ -Zustand verlaufen dürfte.

Das hochgespannte Photooxetan **8** erwies sich als geeignetes Ausgangsmaterial für protonenkatalysierte Ringöffnungen unter nucleophiler Substitution gemäss **d**, wobei in glatter Reaktion 8,11-bifunktionalisierte Gibbane zugänglich werden. So lieferte die 1stdg. Umsetzung von **8** mit trockenem Chlorwasserstoff in absolutem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur das Chlorhydrin **13** mit folgenden spektroskopischen Daten: Kationen- und Anionenspektren zeigen mit Molpeaks bei  $m/e$  398 ( $M^+$ ) bzw. 397 ( $M^-$ ) und charakteristischem Muster für die Chlorisotopenverteilung ( $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3:1$ ) eine erfolgte Addition von Chlorwasserstoff an. Im Anionenspektrum erscheint der Peak höchster Massenzahl bei  $m/e$  433 bzw. 435, was auf eine charakteristische Molekül-Ionen-Reaktion<sup>8</sup>  $M + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{MCl}]^-$  zurückzuführen ist. Weitere typische Peaks liegen im Kationenspektrum bei  $m/e$  380 ( $M^+ - H_2O$ ), 363 ( $M^+ - \text{Cl}$ ), 345 ( $M^+ - \text{Cl} - H_2O$ ), 331 ( $M^+ - \text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH}$ ), 313 ( $M^+ - \text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH} - H_2O$ ), 303 ( $M^+ - \text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{CO}$ ) und 285 ( $M^+ - \text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{CO} - H_2O$ ) sowie im Anionenspektrum bei  $m/e$  362 ( $M^- - \text{Cl}$ ), 330 ( $M^- - \text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH}$ ), 302 ( $M^- - \text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{CO}$ ) und 284 ( $M^- - \text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{CO} - H_2O$ ). Das IR-Spektrum enthält Absorption bei 3540, 3445 (OH), 1756 ( $\gamma$ -Lacton) und  $1720\text{ cm}^{-1}$  (Estercarbonyl). Im 100-MHz-NMR-Spektrum von **13** weist ein doppeltes Dublett bei 4.24 ppm mit  $J = 5.5\text{ Hz}$  und  $J' = 11\text{ Hz}$  auf ein  $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ Strukturmerkmal hin. Zwei Einprotonen-Dubletts bei 4.25 und 4.41 ppm mit  $J = 5\text{ Hz}$  verschwinden nach Schütteln mit  $\text{D}_2\text{O}$ , und ein vorher auftretendes verbreitertes Einprotonen-Singulett bei 3.68 ppm entspricht nunmehr 2

Protonen. Dies zeigt ein H-C-O-H-Kopplungssystem<sup>18</sup>

an, das durch das  $11\beta$ -Proton und die  $11\alpha$ -ständige sekundäre OH-Gruppe gebildet wird. Nach Deuteriumaustausch entfällt diese Kopplungsmöglichkeit und das



11 $\beta$ -Protonensignal erscheint zusammen mit dem des 2 $\alpha$ -Protons bei 3.68 ppm.

Die 11 $\alpha$ -OH-Gruppe in 13 ist sterisch völlig abgeschirmt und bleibt mit Acetanhydrid/Pyridin bei Raumtemperatur auch nach 120 Stdn. unverestert. Unter diesen Bedingungen wird lediglich das O(2)-Acetyl-Derivat 14 mit *m/e* 440 (M<sup>+</sup>) erhalten. Sein IR-Spektrum zeigt in Nujol scharfe Hydroxylabsorption bei 3560 cm<sup>-1</sup>, die in Chloroform bei hoher Verdünnung um 3510 cm<sup>-1</sup> liegt, was eine sterisch gehinderte sekundäre OH-Gruppe mit intramolekularer -O-H...COOR-Brückenbindung<sup>19</sup> signalisiert. Hierbei tritt nach Betrachtungen am Dreiding-Modell der Äthersauerstoff der COOCH<sub>3</sub>-Gruppierung als H-Akzeptor auf.

Ähnlich wie bei 13 verschwinden im NMR-Spektrum von 12 nach D<sub>2</sub>O-Austausch beide durch H-C-O-H... Kopplung (J = 5 Hz) bei 3.75 (11 $\beta$ -H) und 4.33 ppm

(11 $\alpha$ -OH) resultierenden Einprotonen-Dubletts und das 11 $\beta$ -Protonensignal erscheint als Singulett bei 3.68 ppm. Diese Zusammenhänge wurden durch INDOR-Experimente bewiesen.

Verbindung 13 liess sich durch 18stdg. Reaktion mit 2n Chlorwasserstoffsäure bei 90°C quantitativ zur freien Carbonsäure 12 verseifen.

Die protonenkatalysierte Bildung des Chlorhydrins 13 aus dem Oxetan 8 dürfte über ein entsprechendes Oxoniumion und dessen nucleophilen Angriff durch Cl<sup>-</sup> unter Ringöffnung gemäss d verlaufen. Obwohl hierbei die beobachtete Stereospezifität für einen synchronen Reaktionsverlauf unter Inversion am Kohlenstoffatom 8 und damit für eine 11 $\alpha$ -Konfiguration der eingetretenen nucleophilen Gruppierung spricht, kann ein Carboniummechanismus nicht ausgeschlossen werden. Letzterer sollte aus Gründen der sterischen Hinderung

zur bevorzugten 11 $\beta$ -Substitution führen. Ein endgültiger Strukturbeweis im Sinne der hier angegebenen 11 $\alpha$ -Raumstruktur erfolgte durch Röntgenkristallstrukturanalyse des 11 $\alpha$ -Brom-Analogons 16.<sup>20</sup>

Das Chlorhydrin 13 entstand auch bei Reaktion von 8 mit in äthanolischer Chlorwasserstoffsäure (51proz. Ausbeute). Als Nebenprodukt wurde in 11proz. Ausbeute die Äthoxyverbindung 15 mit Molpeaks bei *m/e* 408 ( $M^+$ ) bzw. 407 ( $M^-$ ) isoliert.

Analog reagierte 8 mit Bromwasserstoff in absolutem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur zum Gibbanbromhydrin 16, dessen Kationen- und Anionenspektren Molpeaks mit charakteristischer 1:1-Bromisotopenverteilung bei *m/e* 444 und 442 ( $M^+$ ) bzw. 443 und 441 ( $M^-$ ) aufweisen. Auch bei dieser Verbindung tritt im Anionenspektrum der Peak höchster Massenzahl um *m/e* 523 auf (Molekül-Ionen-Reaktion<sup>8</sup>  $M + Br^- \rightarrow [MBr]^-$ ). Im Vergleich zu 13 erscheint im 100-MHz-NMR-Spektrum von 16 das doppelte Dublett des 8-Prottons erwartungsgemäss um 0.15 ppm tieffeldverschoben bei 4.39 ppm ( $J = 10$  Hz,  $J' = 6$  Hz). Zur Charakterisierung wurde 16 mit Acetanhydrid/Pyridin zum O(2)-Acetyl-Derivat (17) mit *m/e* 485 ( $M^-$ ) acetyliert, das im IR (Chloroform) Absorption für freies Hydroxyl bei 3615  $cm^{-1}$  zeigt.

Umsetzung des Oxetans 8 mit absoluter Trifluoressigsäure lieferte die Trifluoracetylverbindung 18 mit *m/e* 476 ( $M^+$ ) bzw. 475 ( $M^-$ ) und IR-Absorption bei 3470 (OH), 1785 (Trifluoracetyl), 1760 ( $\gamma$ -Lacton) und 1730  $cm^{-1}$  (Estercarbonyl). Verbindung 18 liess sich mit Natriumhydrogencarbonat in Methanol bei Raumtemperatur quantitativ zum Triolester 19 mit *m/e* 380 ( $M^+$ ) verseifen, der auch durch Ringöffnung von 8 mit wässriger Flusssäure in 63proz. Ausbeute gewonnen wurde. Acetylierung von 19 lieferte das entsprechende Diacetylderivat 20 mit *m/e* 464 ( $M^+$ ) und IR-Absorption (Chloroform) bei 3631  $cm^{-1}$  für freies sekundäres Hydroxyl.

Die voranstehend beschriebene Reaktionsfolge der Norrish I-Photospaltung der Gibberellin C-Verbindungen 1 und 2 zu den  $\Delta^{7(11)}$ -ungesättigten 7,8-Secoaldehyden 5 bzw. 6, deren intramolekulare "gekreuzte" Photocycloaddition zum hochgespannten Oxetanester 8 und dessen nucleophile Ringöffnung unter Bildung von Verbindungen des Strukturtyps 12–20 eröffnet einen Weg zur Funktionalisierung von Gibbanen in Position 8 und 11.

#### EXPERIMENTELLER TEIL.

Schmelzpunkte (korrigiert): Mikroheiztisch nach Boëtius. Spezifische Drehungen in Äthanol. IR: Zeiss-Zweistrahlspektrophotometer UR 10 in Nujol, falls nicht anders vermerkt. UV: Zeiss-Spektrophotometer UV-VIS bzw. Hilger-Watts Ultrascan in Methanol. MS: Elektronenanlagerungs-Massenspektrograph des Forschungsinstituts Manfred von Ardenne, Dresden (positive und negative Ionisierung)<sup>8</sup> bei den angegebenen Verdampfungstemperaturen  $T_v$ . NMR: 60-MHz-Zeiss-Gerät ZKR 60 und 100-MHz-Varian-Gerät HA 100. Säulenchromatographie: Kieselgel (VEB Laborchemie Apolda), falls nicht anders vermerkt. DC: Kieselgel G (Merck), Laufmittel Chloroform/Essigsäureäthylester 1:1, Sichtbarmachung mit 85proz.  $H_2SO_4$ , 10 Min. bei 100°,  $R_{Sf}$ -Werte bez. auf 2-Dehydro-GA<sub>1</sub>-methylester = 1. Die Photoreaktionen wurden im Pyrexkolben mit dem 500 Watt-Quecksilberhochdruckbrenner THU 500 (VEB Theta Elektroapparate Zella-Mehlis) bei 25–30°C (externe Bestrahlung, Kolbenabstand 6 cm, Fönkühlung), falls nicht anders vermerkt, unter Argon durchgeführt.

7,8-Seco-2 $\beta$ ,4 $\alpha\alpha$ -dihydroxy-1 $\beta$ ,7-dimethyl-4 $\beta\beta$ -gibb-7(11)-en-1,10 $\beta$ -dicarbonsäure-1  $\rightarrow$  4 $\alpha$ -lacton-8-aldehyd (5)

200 mg Gibberellin C (1)<sup>5,6</sup> wurden in 100 ml Essigsäureäthylester 13 h bestrahlt. Die Reaktionslösung wurde *i.Vak.* unter Rotieren bis zur Trockne eingengt, der Rückstand an die gleiche Gewichtsmenge Florisil gebunden und bei Elution mit Benzol sowie Benzol und steigendem Äthersatz an 8 g Kieselgel chromatographiert (Fraktionen zu 15 ml). Die mit Benzol/Äther 7:3 v/v gewonnenen Fraktionen 34–42 ergaben nach Einengen *i.Vak.* 38.6 mg (38%) amorphen  $\Delta^{7(11)}$ -Secoaldehyd 5 mit  $[\alpha]_D^{26} + 73^\circ$  ( $c = 0.229$ ). Kationen-MS ( $T_v = 160^\circ$ ): 348 ( $M^+$ ), 330 ( $M^- - H_2O$ ), 320 ( $M^- - CO$ ), 312 ( $M^- - 2H_2O$ ), 305 ( $M^- - CH_2CHO$ ), 304 ( $M^- - CO_2$ ), 286 ( $M^- - H_2O - CO_2$ ), 274 ( $M^- - 2CO - H_2O$ ), 260 ( $M^- - 2CO_2$ ), 243 *m/e* ( $M^- - H_2O - CO_2 - CH_2CHO$ ). IR: 3430 (OH), 1740 (Carbonyl), 1643  $cm^{-1}$  ( $-CH=C<$ ). UV:  $\lambda_{max}(\epsilon)$  274 nm (480), 213 (1.468). 60-MHz-NMR:  $\delta_{HMS}^{Aceton-D_6}$  1.10 (s, 1-CH<sub>3</sub>), 1.55 (s, 7-CH<sub>3</sub>), 2.60 (d,  $J = 2.5$  Hz, 9-H<sub>2</sub>), 2.78 (d,  $J = 6$  Hz, 10-H), 3.33 (d,  $J = 6$  Hz, 10a-H), 3.73 (2 $\alpha$ -H), 5.08 (11-H), 9.58 ppm (t,  $J = 2.5$  Hz, 8-H).

7,8-Seco-2 $\beta$ ,4 $\alpha\alpha$ -dihydroxy-1 $\beta$ ,7-dimethyl-1-carboxy-4 $\beta\beta$ -gibb-7(11)-en-10 $\beta$ -carbonsäuremethylester-1  $\rightarrow$  4 $\alpha$ -lacton-8-aldehyd (6)

(a) Durch Photolyse von Gibberellin C-methylester (2): 200 mg 2 wurden in 100 ml Essigsäureäthylester/Äthanol 19:1 v/v 13 h bestrahlt. Nach Einengen *i.Vak.* wurde der Rückstand an die doppelte Gewichtsmenge Florisil gebunden an Kieselgel (Woelm, Akt. I)/Celite 1:1 (je 4 g) bei Elution mit Benzol sowie Benzol und steigendem Äthersatz chromatographiert (Fraktionen zu 7 ml). Die mit Benzol/Äther 9:1 v/v gewonnenen Fraktionen 13–14 enthielten 15.8 mg (7%) 7,8-Seco-2 $\beta$ ,4 $\alpha\alpha$ -dihydroxy-1 $\beta$ ,7 $\beta$ -dimethyl-1-carboxy-4 $\beta\beta$ -gibban-10 $\beta$ -carbonsäuremethylester-1  $\rightarrow$  4 $\alpha$ -lacton-8-säureäthylester (4). Aus Äther/Hexan kompakte Würfel vom F. 149–152°C,  $[\alpha]_D^{26} + 50.2^\circ$  ( $c = 0.269$ ),  $R_{Sf} = 1.05$ .

Hochaufgelöstes 70 eV-Kationen-MS ( $T_v = 150^\circ C$ ):

| gef.     | ber.     | Summenformel                                   | Fragmentierung            |
|----------|----------|--|---------------------------|
| 408.2135 | 408.2148 | C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> O <sub>7</sub> | ( $M^+$ )                 |
| 390.2031 | 390.2042 | C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> | ( $M^- - H_2O$ )          |
| 376.1879 | 376.1886 | C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> | ( $M^- - CH_3OH$ )        |
| 362.1727 | 362.1729 | C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> | ( $M^- - C_2H_5OH$ )      |
| 358.1784 | 358.1780 | C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> | ( $M^- - CH_3OH - H_2O$ ) |

IR (CHCl<sub>3</sub>): 3625 (OH), 1770 ( $\gamma$ -Lacton), 1730 (Estercarbonyl), 1170  $cm^{-1}$  (Methylester). 100-MHz-NMR:  $\delta_{HMS}^{Aceton-D_6}$  0.80 (d,  $J = 6$  Hz, 7-CH<sub>3</sub>), 1.08 (s, 1-CH<sub>3</sub>), 1.18 (t,  $J = 7$  Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-), 2.64 (d,  $J = 2.5$  Hz, 10-H), 2.77 (d,  $J = 2.5$  Hz, 10a-H), 3.22 (s, 9-H<sub>2</sub>), 3.58 (s, Methylester-H<sub>3</sub>), 3.69 (2 $\alpha$ -H), 4.03 ppm (q,  $J = 7$  Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CO-).

Die Rückstände der nachfolgend mit Benzol/Äther 1:1 v/v eluierten Fraktionen 15–63 hinterliessen 80 mg (40%) amorphes 6,  $[\alpha]_D^{26} + 70.5^\circ$  ( $c = 0.426$ ),  $R_{Sf} = 0.95$ . Kationen-MS ( $T_v = 135^\circ$ ): 362 ( $M^+$ ), 344 ( $M^- - H_2O$ ), 334 ( $M^- - CO$ ), 330 ( $M^- - CH_2OH$ ), 318 ( $M^- - CO_2$ ), 302 ( $M^- - CH_2OH - CO$ ), 287 ( $M^- - CH_3OH - CH_2CHO$ ), 274 ( $M^- - CH_3OH - 2CO$ ), 257 *m/e* ( $M^- - CO_2 - H_2O - CH_2CHO$ ). Anionen-MS ( $T_v = 140^\circ$ ): 361 ( $M^-$ ), 347 ( $M^- - CH_3$ ), 332 ( $M^- - HCHO$ ), 319 ( $M^- - CH_2CHO$ ), 317 ( $M^- - HCHO - CH_3$ ), 285 ( $M^- - HCHO - CH_2 - CH_3OH$ ), 273 ( $M^- - CH_2CHO - CO - H_2O$ ), 257 *m/e* ( $M^- - CH_3OH - CO - CH_3 - HCHO$ ). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3630 (OH), 2740 (Aldehyd), 1770 ( $\gamma$ -Lacton), 1730 (Estercarbonyl), 1650  $cm^{-1}$  ( $-CH=C<$ ). UV:  $\lambda_{max}(\epsilon)$  264 (695), 207 nm (1.350). 60-MHz-NMR:  $\delta_{HMS}^{Aceton-D_6}$  1.08 (s, 1-CH<sub>3</sub>), 1.53 (s, 7-CH<sub>3</sub>), 2.54 (d,  $J = 2.5$  Hz, 9-H<sub>2</sub>), 2.82 (d,  $J = 6$  Hz, 10-H), 3.26 (d,  $J = 6$  Hz, 10a-H), 3.62 (s, Methylester-H<sub>3</sub>), 3.68 (2 $\alpha$ -H), 5.63 (11-H), 9.58 ppm (t,  $J = 2.5$  Hz, 8-H).

(b) Durch Methylierung der 7,8-Secoaldehydsäure (5): 15 mg 5 wurden in 0.3 ml Methanol mit ätherischer Diazomethanlösung methyliert. Einengen der Reaktionslösung *i.Vak.* bis zur Trockne ergab 15 mg amorphes 6 mit  $[\alpha]_D^{26} + 70^\circ$  ( $c = 0.354$ ), das sich in

allen Eigenschaften mit dem nach (a) dargestellten Produkt als identisch erwies.

**7,8 - Seco - 2 $\beta$ ,4 $\alpha$ ,8 - Trihydroxy - 1 $\beta$ ,7 - dimethyl - 1 - carboxy - 4 $\beta\beta$  - gibb - 7(11) - en - 10 $\beta$  - carbonsäuremethylester - 1  $\rightarrow$  4 $\alpha$  - lacton (10)**

40 mg **6** wurden in 1 ml Methanol gelöst, 40 mg NaBH<sub>4</sub> portionsweise zugegeben und 1 h bei 20°C stehengelassen. Der Ansatz wurde wie üblich aufgearbeitet und an 3 g Kieselgel chromatographiert (Elutionsmittel: Benzol mit steigendem Zusatz von Äther, Fraktionen zu 1.5 ml). Die Fraktionen 10–20 (Benzol/Äther 5:5) lieferten 14 mg (35%) amorphes Diol **10** mit  $[\alpha]_D^{25} + 44.5^\circ$  ( $c = 0.495$ ). Anionen-MS ( $T_v = 110^\circ$ ): 363 ( $M^- - 1$ ), 332 ( $M^- - CH_3OH$ ), 319 *m/e* ( $M^- - 1 - CO_2$ ). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3630 und 3620 (prim. und sek. OH), 1770 ( $\gamma$ -Lacton), 1727 ( $\text{>C=O}$ ), 1170  $\text{cm}^{-1}$  (Methylester).

**7,8 - Seco - 4 $\alpha$  - hydroxy - 2 $\beta$ ,8 - diacetoxy - 1 $\beta$ ,7 - dimethyl - 1 - carboxy - 4 $\beta\beta$  - gibb - 7(11) - en - 10 $\beta$  - carbonsäuremethylester - 1  $\rightarrow$  4 $\alpha$  - lacton (11)**

15 mg Diol **10** wurden in 0.1 ml Acetanhydrid und 0.1 ml *abs.* Pyridin 20 h bei Raumtemp. acetyliert. Einengen der Reaktionslösung *i. Vak.* bis zur Trockne ergab amorphes **11** mit  $[\alpha]_D^{26} + 52^\circ$  ( $c = 0.301$ ). Kationen-MS ( $T_v = 70^\circ$ ): 405 ( $M^+ - CH_3CO$ ), 388 ( $M^+ - CH_3COOH$ ), 376 ( $M^+ - CO_2 - CO$ ), 372 ( $M^+ - CH_3OH - CO_2$ ), 363 ( $M^+ - CH_3CO - CH_2CO$ ), 361 ( $M^+ - CH_3COOCH_2CH_2$ ), 344 *m/e* ( $M^+ - HCOOCH_3 - CO_2$ ). Anionen-MS ( $T_v = 75^\circ$ ): 448 ( $M^-$ ), 405 ( $M^- - CH_3CO$ ), 361 ( $M^- - CH_3COOCH_2CH_2$ ), 328 *m/e* ( $M^- - 2CH_3COOH$ ). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1776 ( $\gamma$ -Lacton), 1730 (Estercarbonyl) 1260  $\text{cm}^{-1}$  (O-Acetyl).

**2 $\beta$ ,4 $\alpha$  - Dihydroxy - 8 $\beta$ ,11 $\alpha$  - epoxy - 1 $\beta$ ,7 $\beta$  - dimethyl - 1 - carboxy - 4 $\beta\beta$  - gibban - 10 $\beta$  - carbonsäuremethylester - 1  $\rightarrow$  4 $\alpha$  - lacton (8)**

(a) Durch Photolyse von  $\Delta^{7(11)}$ -7,8-Seco-aldehyd **6**: 34 mg Seco-aldehyd **6** wurden in 20 ml Essigsäureäthylester 48 h bestrahlt. Der nach Einengen *i. Vak.* erhaltene Rückstand wurde mit Florisil gebunden an 2 g Kieselgel (Woelm, Akt. I)/Celite (1:1) chromatographiert (Fraktionen zu 1 ml). Bei Elution mit Benzol und steigendem Zusatz von Äther hinterliessen die Rückstände der Fraktionen 13–27 (Benzol/Äther 9:1 v/v) 9 mg (26%) amorphes Ausgangsaldehyd **6** mit  $R_{St} = 0.64$ . Die Fraktionen 28–40 (Benzol/Äther 8:2 v/v) lieferten 22.5 mg (66%) **8**. Aus Äther/Hexan Kristalle vom F. 223°C (Zers.) und  $[\alpha]_D^{26} + 66.5^\circ$  ( $c = 0.350$ ),  $R_{St} = 0.68$ . Kationen-MS ( $T_v = 120^\circ$ ): 362 ( $M^+$ ), 344 ( $M^+ - H_2O$ ), 332 ( $M^+ - HCHO$ ), 330 ( $M^+ - CH_3OH$ ), 318 ( $M^+ - CO_2$ ), 316 ( $M^+ - H_2O - CO$ ), 302 ( $M^+ - HCOOCH_3$ ), 288 ( $M^+ - H_2O - CO$ ) und 284 *m/e* ( $M^+ - HCOOCH_2 - H_2O$ ). Anionen-MS ( $T_v = 110^\circ$ ): 361 ( $M^- - 1$ ), 319 *m/e* ( $M^- - CH_2CHO$ ), IR (CHCl<sub>3</sub>): 3628 (OH), 1770 ( $\gamma$ -Lacton), 1730 (Estercarbonyl), 946  $\text{cm}^{-1}$  (Oxetan). 100-MHz-NMR:  $\delta_{\text{HMS}}^{100} 1.10$  (s, 1-CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 7-CH<sub>3</sub>), 1.44 (dd, J = 13 Hz und J = 2 Hz, 9 $\beta$ -H), 2.60 (d, J = 7 Hz, 10-H), 2.74 (d, J = 13 Hz, 9 $\alpha$ -H), 2.99 (d, J = 7 Hz, 10 $\alpha$ -H), 3.50 (s, Methylester-H<sub>3</sub>), 3.68 (2 $\alpha$ -H), 3.81 (d, J = 6 Hz, 11 $\beta$ -H), 3.96 ppm (dd, J = 6 Hz und J = 2 Hz, 8 $\alpha$ -H).

(b) Durch Langzeitphotolyse von Gibberellin C-methylester (**2**). 200 mg **2** wurden in 100 ml Essigsäureäthylester 100 h bestrahlt. Aufarbeitung und Chromatographie an 8 g Kieselgel (Woelm, Akt. I)/Celite (1:1) wie voranstehend beschrieben (Fraktionen zu 7 ml) ergab in den Fraktionen 18–54 (Benzol/Äther 8:2 v/v) 105 mg (52.5%) Oxetan **8**. Aus Äther/Hexan Kristalle mit F. ab 220°C (Zers.),  $[\alpha]_D^{26} + 68^\circ$  ( $c = 0.344$ ). Die Verbindung erwies sich in allen Eigenschaften mit dem nach (a) dargestellten Produkt als identisch.

(c) Durch Photolyse von Gibberellin (C1) und anschließende Methylierung: 200 mg **1** wurden in 100 ml Essigsäureäthylester 100 h bestrahlt. Dünnschichtchromatographische Befunde zeigten die Entstehung des Oxetans **7**, das sich bei Chromatographie-Versuchen an Kieselgel/Celite 1:1 quantitativ zersetzte.<sup>21</sup> Deshalb wurde in Methanol mit Diazomethan methyliert und nach Einengen *i. Vak.* wie voranstehend beschrieben an 8 g Kieselgel (Woelm, Akt. I)/Celite (1:1) chromatographiert (Elu-

tionsmittel: Benzol mit steigendem Zusatz von Äther, Fraktionen zu 5 ml). Die Rückstände der Fraktionen 16–28 (Benzol/Äther 8:2 v/v) ergaben 65 mg (31%) Oxetan **8** mit F. ab 223°C (Zers.) (Äther/Hexan) und  $[\alpha]_D^{26} + 64.5^\circ$  ( $c = 0.410$ ). Die Verbindung erwies sich in allen Eigenschaften mit den nach (a) und (b) erhaltenen Produkten als identisch.

**4 $\alpha$  - Hydroxy - 2 $\beta$  - acetoxy - 8 $\beta$ ,11 $\alpha$  - epoxy - 1 $\beta$ ,7 $\beta$  - dimethyl - 1 - carboxy - 4 $\beta\beta$  - gibban - 10 $\beta$  - carbonsäuremethylester - 1  $\rightarrow$  4 $\alpha$  - lacton (9)**

94 mg Oxetanmethylester **8** wurden in 0.5 ml Acetanhydrid und 0.5 ml *abs.* Pyridin 3 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Einengen *i. Vak.* bis zur Trockne wurde der Rückstand an die gleiche Gewichtsmenge Florisil gebunden und an 4 g Kieselgel (Woelm, Akt. I)/Celite (1:1) bei Elution mit Benzol sowie Benzol und steigendem Ätherzusatz chromatographiert. Die mit Benzol/Äther 9:1 eluierten Fraktionen 16–23 enthielten 89 mg (85%) Acetylderivat **9**. Aus Chloroform/Hexan verfilzte Nadeln vom F. 160–162°C und  $[\alpha]_D^{26} + 98^\circ$  ( $c = 0.338$ ). Kationen-MS ( $T_v = 100^\circ$ ): 404 *m/e* ( $M^+$ ). Anionen-MS ( $T_v = 100^\circ$ ): 403 *m/e* ( $M^- - 1$ ). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1777 ( $\gamma$ -Lacton), 1740 (O-Acetyl), 1730 (Estercarbonyl), 1258 (O-Acetyl), 938  $\text{cm}^{-1}$  (Oxetan).

**8 $\alpha$  - Chlor - 2 $\beta$ ,4 $\alpha$ ,11 $\alpha$  - trihydroxy - 1 $\beta$ ,7 $\beta$  - dimethyl - 1 - carboxy - 4 $\beta\beta$  - gibban - 10 $\beta$  - carbonsäuremethylester - 1  $\rightarrow$  4 $\alpha$  - lacton (13)**

(a) Durch Reaktion von Oxetanmethylester **8** mit Chlorwasserstoff: In eine Lösung von 145 mg **8** in 2 ml *abs.* Tetrahydrofuran wurde bei Raumtemp. 1 h trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung wurde *i. Vak.* bis zur Trockne eingengt, der Rückstand an die doppelte Gewichtsmenge Florisil gebunden und an 6 g Kieselgel chromatographiert (Elutionsmittel: Benzol mit steigendem Zusatz von Äther, Fraktionen zu 5 ml). Die Rückstände der Fraktionen 40–100 (Benzol/Äther 7:3) lieferten 81 mg (51%) Chlorhydrin **13**. Aus Aceton/Hexan lange Nadeln vom F. 234–236°C und  $[\alpha]_D^{26} + 69^\circ$  ( $c = 0.463$ ),  $R_{St} = 0.45$ . Kationen-MS ( $T_v = 135^\circ$ ): 398 ( $M^+$ ), 380 ( $M^+ - H_2O$ ), 363 ( $M^+ - Cl$ ), 345 ( $M^+ - Cl - H_2O$ ), 331 ( $M^+ - Cl - CH_3OH$ ), 313 ( $M^+ - Cl - CH_3OH - H_2O$ ), 303 ( $M^+ - Cl - CH_3OH - CO$ ), 285 *m/e* ( $M^+ - Cl - CH_3OH - CO - H_2O$ ). Anionen-MS ( $T_v = 135^\circ$ ): 433 bzw. 435 ( $M^- + Cl^{122}$ ), 397 ( $M^- - 1$ ), 383 ( $M^- - CH_3$ ), 362 ( $M^- - 1 - Cl$ ), 330 ( $M^- - 1 - Cl - CH_3OH$ ), 302 ( $M^- - 1 - Cl - CH_3OH - CO$ ), 284 *m/e* ( $M^- - 1 - Cl - CH_3OH - CO - H_2O$ ). IR: 3540 und 3445 (OH), 1756 ( $\gamma$ -Lacton), 1720  $\text{cm}^{-1}$  (Estercarbonyl). 100-MHz-NMR:  $\delta_{\text{HMS}}^{100} 0.92$  (s, 7-CH<sub>3</sub>), 1.08 (s, 1-CH<sub>3</sub>), 2.41 (d, J = 7 Hz, 10-H), 2.35 (dd, J = 5.5 Hz und 16 Hz, 9-H), 2.81 (d, J = 7 Hz, 10 $\alpha$ -H), 3.54 (m, Methylester-H<sub>3</sub>), 3.68 (2 $\alpha$ -H), 4.24 (dd, J = 5.5 Hz und 11 Hz, 8 $\beta$ -H), 4.25 (d, J = 5 Hz, 11 $\beta$ -H), 4.41 ppm (d, J = 5 Hz, 11 $\alpha$ -OH). Nach Schüttein mit D<sub>2</sub>O: Verschwinden beider Dubletts bei 4.25 und 4.41 ppm sowie Auftreten eines Zweiprotonen-Singulets bei 3.68 ppm (2 $\alpha$ - und 11 $\beta$ -H).

(b) Durch Reaktion von Oxetanmethylester **8** mit äthanol. Chlorwasserstoffsäure: 144 mg **8** wurden in 5 ml in äthanol. Chlorwasserstoffsäure 1 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Einengen *i. Vak.* bis zur Trockne wurde der Rückstand an die doppelte Gewichtsmenge Florisil gebunden an 6 g Kieselgel (Woelm, Akt. I)/Celite 1:1 bei Elution mit Benzol sowie Benzol und steigendem Ätherzusatz chromatographiert (Fraktionen zu 3 ml). Die mit Benzol/Äther 8:2 v/v erhaltenen Fraktionen 33–34 enthielten 18 mg (11%).

**2 $\beta$ ,4 $\alpha$ ,11 $\alpha$  - Trihydroxy - 8 $\alpha$  - äthoxy - 1 $\beta$ ,7 $\beta$  - dimethyl - 1 - carboxy - 4 $\beta\beta$  - gibban - 10 $\beta$  - carbonsäuremethylester - 1  $\rightarrow$  4 $\alpha$  - lacton (15)**

Aus Aceton/Hexan Stäbchen vom F. 159–160°C,  $[\alpha]_D^{26} + 81^\circ$  ( $c = 0.239$ ). Kationen-MS ( $T_v = 105^\circ$ ): 408 ( $M^+$ ), 390 ( $M^+ - H_2O$ ), 376 ( $M^+ - CH_3OH$ ), 362 ( $M^+ - C_2H_5OH$  oder  $M^+ - H_2O - CO$ ), 344 ( $M^+ - C_2H_5OH - H_2O$  oder  $M^+ - 2H_2O - CO$ ), 330 ( $M^+ - H_2O - CH_3OH - CO$ ), 318 ( $M^+ - H_2O - CO - CO_2$  oder  $M^+ - C_2H_5OH - CO_2$ ), 302 *m/e* ( $M^+ - C_2H_5OH - CH_3OH - CO$ ). Anionen-MS ( $T_v = 115^\circ$ ): 407 ( $M^- - 1$ ), 393 ( $M^- - CH_3$ ), 375 ( $M^- - 1 - CH_3OH$ ), 348 ( $M^- - CH_3OH - CO$ ), 319 *m/e* ( $M^- - C_2H_5OH - CH_3 - CO$ ). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3610 (OH), 1770 ( $\gamma$ -Lacton), 1730  $\text{cm}^{-1}$  (Estercarbonyl). Die Fraktionen 35–109

ergaben nach Einengen *i. Vak.* 81 mg (51%) **13** vom F. 234–236°C und  $[\alpha]_D^{26} + 69^\circ$  ( $c = 0.375$ ), das sich in allen Eigenschaften mit dem nach (a) erhaltenen Produkt als identisch erwies.

**8 $\alpha$ -Chlor-2 $\beta$ ,4 $\alpha$ ,11 $\alpha$ -trihydroxy-1 $\beta$ ,7 $\beta$ -dimethyl-4 $\beta\beta$ -gibban-1,10 $\beta$ -dicarbonsäure-1 $\rightarrow$ 4 $\alpha$ -lacton (12)**

23 mg **13** wurden in 7 ml 2n Salzsäure 18 h auf 90° erwärmt, wobei Lösung eintrat. Beim Abkühlen fielen 14,8 mg (82%) **12** als feine Nadeln vom F. 255–260°C (Zers.) und  $[\alpha]_D^{25} + 62.3^\circ$  ( $c = 0.413$ ) aus. Kationen-MS ( $T_r = 90^\circ$ ): 384 ( $M^+$ ), 366 ( $M^+ - H_2O$ ), 349 ( $M^+ - Cl$ ), 338 ( $M^+ - H_2O - CO$ ), 331 ( $M^+ - H_2O - Cl$ ), 322 ( $M^+ - H_2O - CO_2$ ), 320 ( $M^+ - 2H_2O - CO$ ), 313 ( $M^+ - 2H_2O - Cl$ ), 304 ( $M^+ - 2H_2O - CO_2$ ), 294 ( $M^+ - H_2O - CO - CO_2$ ), 285 ( $M^+ - 2H_2O - CO - Cl$ ), 276 *m/e* ( $M^+ - 2H_2O - CO - CO_2$ ). Anionen-MS ( $T_r = 105^\circ$ ): 383 ( $M^-$ ), 265 ( $M^- - 1 - H_2O$ ), 348 ( $M^- - 1 - Cl$ ) oder ( $M^- - HCl$ ), 328 ( $M^- - 2CO$ ), 330 ( $M^- - 1 - Cl - H_2O$ ) oder ( $M^- - HCl - H_2O$ ), 320 ( $M^- - 2H_2O - CO$ ), 312 ( $M^- - HCl - 2H_2O$  oder  $M^- - 1 - Cl - 2H_2O$ ), 302 *m/e* ( $M^- - 3H_2O - CO$ ). IR: 3532 und 3390 (OH), 1754 ( $\gamma$ -Lacton), 1710 und 1694  $cm^{-1}$  (COOH).

**8 $\alpha$ -Chlor-4 $\alpha$ ,11 $\alpha$ -dihydroxy-2 $\beta$ -acetoxyl-1 $\beta$ ,7 $\beta$ -dimethyl-1-carboxy-4 $\beta\beta$ -gibban-10 $\beta$ -carbonsäuremethyl-ester-1 $\rightarrow$ 4 $\alpha$ -lacton (14)**

83 mg **13** wurden in 0,8 ml Acetanhydrid und 0,8 ml *abs.* Pyridin gelöst und 18 h bei Raumtemp. stehengelassen, die Lösung wie üblich aufgearbeitet, der Rückstand an die gleiche Gewichts menge Florisil gebunden und an 3,5 g Kieselgel bei Elution mit Benzol sowie Benzol und steigendem Ätherzusatz chromatographiert (Fraktionen zu 3 ml). Die Rückstände der mit Benzol/Äther 8:2 v/v gewonnenen Fraktionen 23–53 lieferten 75,5 mg (82%) **14**. Aus Chloroform/Hexan lange Nadeln vom F. 221,5–222,5°C und  $[\alpha]_D^{26} + 105.6^\circ$  ( $c = 0.221$ ). Kationen-MS ( $T_r = 110^\circ$ ): 440 ( $M^+$ ), 422 ( $M^+ - H_2O$ ), 405 ( $M^+ - Cl$ ), 398 ( $M^+ - CH_2CO$ ), 387 ( $M^+ - Cl - H_2O$ ), 380 ( $M^+ - CH_2CO - H_2O$ ), 373 ( $M^+ - Cl - CH_3OH$ ), 362 ( $M^+ - CH_2CO - 2H_2O$ ), 355 ( $M^+ - Cl - CH_3OH - H_2O$ ), 352 ( $M^+ - CH_2CO - H_2O - CO$ ), 345 ( $M^+ - Cl - CH_3OH - CO$ ), 336 ( $M^+ - CH_2CO - H_2O - CO_2$ ), 327 ( $M^+ - Cl - CH_3OH - CO - H_2O$ ), 318 ( $M^+ - CH_2CO - 2H_2O - CO_2$ ), 301 ( $M^+ - CH_2CO - H_2O - CO_2 - Cl$ ), 283 *m/e* ( $M^+ - CH_2CO - 2H_2O - CO_2 - Cl$ ). IR: 3560 (OH), 1778 ( $\gamma$ -Lacton), 1740 (O-Acetyl), 1725 (Estercarbonyl), 1240 (O-Acetyl), 1160  $cm^{-1}$  (Methylester). 100-MHz-NMR:  $\delta_{TMS}^{Aceton-D_6}$  1.01 (s, 7-CH<sub>3</sub>), 1.10 (s, 1-CH<sub>3</sub>), 2.03 (s, Acetyl-H<sub>3</sub>), 2.35 (dd, J = 5 Hz und 16 Hz, 9-H), 2.49 (d, J = 7 Hz, 10-H), 2.81 (d, J = 7 Hz, 10a-H), 3.62 (s, Methyl-ester-H<sub>3</sub>), 3.75 (d, J = 5 Hz, 11 $\beta$ -H), 4.29 (dd, J = 10 Hz und 5 Hz, 8 $\beta$ -H), 4.33 (d, J = 5 Hz, 11 $\alpha$ -OH), 4.85 ppm (2 $\alpha$ -H). Nach Schütteln mit D<sub>2</sub>O: Verschwinden der Dubletts bei 3,75 und 4,33 sowie Auftreten eines Singulets bei 3,65 ppm (11 $\beta$ -H).

**2 $\beta$ ,4 $\alpha$ ,11 $\alpha$ -Trihydroxy-8 $\alpha$ -trifluoracetyl-1 $\beta$ ,7 $\beta$ -dimethyl-1-carboxy-4 $\beta\beta$ -gibban-10 $\beta$ -carbonsäuremethyl-ester-1 $\rightarrow$ 4 $\alpha$ -lacton (18)**

70 mg **8** wurden in 1 ml frisch dest. Trifluoressigsäure 1 h bei Raumtemp. stehengelassen, die Lösung *i. Vak.* unter Rotieren bis zur Trockne eingeengt und der Rückstand wie voranstehend chromatographiert. Die mit Benzol/Äther 7:3 v/v eluierten Fraktionen 34–98 lieferten 28,6 mg (31%) amorphes **18** mit  $[\alpha]_D^{26} + 36.5^\circ$  ( $c = 0.290$ ),  $R_{St} = 0.45$ . Kationen-MS ( $T_r = 130^\circ$ ): 476 ( $M^+$ ), 458 ( $M^+ - H_2O$ ), 440 ( $M^+ - 2H_2O$ ), 426 ( $M^+ - H_2O - CH_3OH$ ), 414 ( $M^+ - H_2O - CO_2$ ), 396 ( $M^+ - 2H_2O - CO_2$ ), 380 ( $M^+ - 2H_2O - CH_3OH - CO$ ), 362 ( $M^+ - CF_3COOH$ ), 354 ( $M^+ - H_2O - CO_2 - CH_3OH - CO$ ), 344 ( $M^+ - CF_3COOH - H_2O$ ), 332 ( $M^+ - CH_3 - CH_3OH - CF_3CO$ ), 330 ( $M^+ - CF_3COOH - CH_3OH$ ), 302 *m/e* ( $M^+ - CF_3COOH - CH_3OH - CO$ ). Anionen-MS ( $T_r = 105^\circ$ ): 475 ( $M^-$ ), 461 ( $M^- - CH_3$ ), 457 ( $M^- - H_2O - 1$ ), 443 ( $M^- - CH_3 - H_2O$  oder  $M^- - 1 - CH_3OH$ ), 415 ( $M^- - 1 - CH_3OH - CO$ ), 412 ( $M^- - 1 - H_2O - CO_2$ ), 387 ( $M^- - CH_3 - H_2O - 2CO$ ), 377 ( $M^- - 1 - CO_2 - 3H_2O$ ), 361 ( $M^- - 1 - CF_3COOH$ ), 345 ( $M^- - 1 - CO_2 - CH_3OH - 3H_2O$ ), 332 ( $M^- - CH_3 - CH_3OH - CF_3CO$ ), 319 *m/e* ( $M^- - CF_3CO - CH_3OH - CO$ ). IR: 3470 (OH), 1785 (CF<sub>3</sub>COO), 1760 ( $\gamma$ -Lacton), 1730 (Estercarbonyl), 1170  $cm^{-1}$  (Methylester). 60-MHz-NMR:  $\delta_{TMS}^{Aceton-D_6}$  1.02 (s, 7-CH<sub>3</sub>), 1.12 (s, 1-CH<sub>3</sub>), 2.52 (d, J = 7,5 Hz, 10-H), 2.93 (d, J = 7 Hz, 10a-H), 3.69 (s, Methyl-ester-H<sub>3</sub>), 3.78 (20-H), 5.35 ppm (dd, J = 5,5 Hz und 10 Hz, 8 $\beta$ -H).

**2 $\beta$ ,4 $\alpha$ -8 $\alpha$ ,11 $\alpha$ -Tetrahydroxy-1 $\beta$ ,7 $\beta$ -dimethyl-1-carboxy-4 $\beta\beta$ -gibban-10 $\beta$ -carbonsäuremethyl-ester-1 $\rightarrow$ 4 $\alpha$ -lacton (19)**

(a) Durch Reaktion von Oxetanmethyl-ester **8** mit 40proz. Fluorwasserstoffsäure: 100 mg **8** wurden in 4 ml *abs.* Tetrahydrofuran und 0,4 ml 40proz. wässr. Fluorwasserstoffsäure 1 h bei Raumtemp. stehengelassen. Die Reaktionslösung wurde *i. Vak.* unter Rotieren bis zur Trockne abgedampft und wie voranstehend beschrieben. Die mit Benzol/Äther 1:1 v/v eluierten Fraktionen 87–167 ergaben 66 mg (63%) **19**. Aus Aceton/Hexan Würfel vom F. 191–195°C und  $[\alpha]_D^{25} + 64.5^\circ$  ( $c = 0.347$ ),  $R_{St} = 0.17$ . Kationen-MS ( $T_r = 160^\circ$ ): 380 ( $M^+$ ), 362 ( $M^+ - H_2O$ ), 348 ( $M^+ - CH_3OH$ ), 344 ( $M^+ - 2H_2O$ ), 330 ( $M^+ - CH_3OH - H_2O$ ), 326 ( $M^+ - 3H_2O$ ), 318 ( $M^+ - H_2O - CO_2$ ), 316 ( $M^+ - 2H_2O - CO$ ), 302 *m/e* ( $M^+ - H_2O - CH_3OH - CO$ ). Hochaufgelöstes 70-eV-Kationen-MS ( $T_r = 165^\circ$ ):

| gef.     | ber.     | Summenformel                                   | Fragmentierung                      |
|----------|----------|--|-------------------------------------|
| 380.1834 | 380.1835 | C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>7</sub> | (M <sup>+</sup> )                   |
| 362.1742 | 362.1729 | C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> | (M <sup>+</sup> - H <sub>2</sub> O) |

IR: 3440 und 3260 (OH), 1777 ( $\gamma$ -Lacton), 1730 und 1710  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ).

(b) Durch Verseifung der Trifluoracetyl-Verbindung **18** mit NaHCO<sub>3</sub>: 48 mg **18** wurden in 45 ml Methanol gelöst und nach Zusatz von 5 ml 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung 10 min bei 20°C gehalten. Filtrieren, Einengen bis zur Trockne und Kristallisation des Rückstandes aus Aceton/Hexan ergab 38 mg (nahezu quantitativ) **19** als Würfel vom F. 192–195°C und  $[\alpha]_D^{26} + 63^\circ$  ( $c = 0.415$ ), die sich in allen Eigenschaften mit dem nach (a) dargestellten **19** als identisch erwiesen.

**4 $\alpha$ ,11 $\alpha$ -Dihydroxy-2 $\beta$ ,8 $\alpha$ -diacetoxy-1 $\beta$ ,7 $\beta$ -dimethyl-1-carboxy-4 $\beta\beta$ -gibban-10 $\beta$ -carbonsäuremethyl-ester-1 $\rightarrow$ 4 $\alpha$ -lacton (20)**

14 mg Triol **19** wurden in 0,1 ml *abs.* Pyridin und 0,1 ml Acetanhydrid 20 h bei Raumtemp. stehengelassen. Abdampfen *i. Vak.* unter Rotieren bis zur Trockne ergab 14 mg Diacetyl-derivat **20** mit  $[\alpha]_D^{28} + 24^\circ$  ( $c = 0.295$ ). Kationen-MS ( $T_r = 160^\circ$ ): 464 ( $M^+$ ), 446 ( $M^+ - H_2O$ ), 432 ( $M^+ - CH_3OH$ ), 422 ( $M^+ - CH_2CO$ ), 404 ( $M^+ - CH_2COOH$ ), 386 ( $M^+ - CH_3COOH - H_2O$ ), 374 ( $M^+ - H_2O - CO - CO_2$ ), 362 ( $M^+ - CH_3COOH - CH_2CO$ ), 358 ( $M^+ - CH_3COOH - H_2O - CO$ ), 344 ( $M^+ - CH_3COOH - CH_2CO - H_2O$ ), 326 ( $M^+ - CH_3COOH - CH_2CO - 2H_2O$ ), 316 ( $M^+ - CH_3COOH - CH_2CO - H_2O - CO$ ), 312 *m/e* ( $M^+ - CH_3COOH - CH_2CO - H_2O - CH_3OH$ ). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3631 (OH), 1780 ( $\gamma$ -Lacton), 1743 (O-Acetyl), 1730 (Estercarbonyl), 1260  $cm^{-1}$  (O-Acetyl).

**8 $\alpha$ -Brom-2 $\beta$ ,4 $\alpha$ ,11 $\alpha$ -trihydroxy-1 $\beta$ ,7 $\beta$ -dimethyl-1-carboxy-4 $\beta\beta$ -gibban-10 $\beta$ -carbonsäuremethyl-ester-1 $\rightarrow$ 4 $\alpha$ -lacton (16)**

68 mg **8** wurden in 30 ml *abs.* Tetrahydrofuran gelöst und 1 h trockener Bromwasserstoff eingeleitet. Nach Einengen *i. Vak.* unter Rotieren wurde der ölige Rückstand an Florisil gebunden und an 7 g Kieselgel bei Elution mit n-Hexan (Fraktionen 1–30), Hexan mit steigendem Chloroformanteil (31–189), Chloroform (190–216) und Chloroform mit steigendem Essigsäureäthylesteranteil (217–260) chromatographiert. Die Rückstände der mit Chloroform/Essigsäureäthylester 9:1 und 8:2 v/v eluierten Fraktionen 204–260 hinterliessen 40,2 mg (48%) **16**. Aus Aceton/Hexan kompakte Würfel vom F. 237–238°C (Zers.) und  $[\alpha]_D^{26} + 88.5^\circ$  ( $c = 0.260$ ),  $R_{St} = 0.44$ . Kationen-MS ( $T_r = 100^\circ$ ): 444 ( $M^+$ ), 442 ( $M^+$ ), 426 ( $M^+ - H_2O$ ), 424 ( $M^+ - H_2O$ ), 408 ( $M^+ - 2H_2O$ ), 406 ( $M^+ - 2H_2O$ ), 394 ( $M^+ - CH_3OH - H_2O$ ), 392 ( $M^+ - H_2O - CH_3OH$ ), 380 ( $M^+ - 2H_2O - CO$ ), 378 ( $M^+ - 2H_2O - CO$ ), 363 ( $M^+ - Br$ ), 345 ( $M^+ - Br - H_2O$ ), 331 ( $M^+ - Br - CH_3OH$ ), 313 ( $M^+ - Br - H_2O - CH_3OH$ ), 303 ( $M^+ - Br - CH_3OH - CO$ ), 285 ( $M^+ - Br - H_2O - CH_3OH - CO$ ), 267 ( $M^+ - Br - 2H_2O - CH_3OH - CO$ ), 257 *m/e* ( $M^+ - Br - H_2O - CH_3OH - 2CO$ ). Anionen-MS ( $T_r = 110^\circ$ ): 523 ( $M + Br$ )<sup>2-</sup>, 443 ( $M^-$ ), 429 ( $M^- - CH_3$ ), 427 ( $M^- - CH_3$ ), 412 ( $M^- - CH_3OH$ ), 410 ( $M^- - CH_3OH$ ), 400 ( $M^- - CO_2$ ), 398 ( $M^- - CO_2$ ), 384 ( $M^- - CH_3OH$ ).

CO), 382 ( $M^-$ -CH<sub>3</sub>OH-CO), 362 ( $M^-$ -1-Br), 344 ( $M^-$ -1-Br-H<sub>2</sub>O), 330 ( $M^-$ -1-Br-CH<sub>3</sub>OH), 312 ( $M^-$ -1-Br-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>OH), 302 ( $M^-$ -1-Br-CH<sub>3</sub>OH-CO), 284 *m/e* ( $M^-$ -1-Br-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>OH-CO). IR: 3542, 3455 (OH), 1760 ( $\gamma$ -Lacton), 1720 ( $\text{>C=O}$ ), 1174  $\text{cm}^{-1}$  (Methylester). 100-MHz-NMR: Nach Schütteln mit D<sub>2</sub>O  $\delta_{\text{HMDS}}^{\text{Aceton-D}_6}$  0.94 (s, 7-CH<sub>3</sub>), 1.13 (s, 1-CH<sub>3</sub>), 2.35 (dd, J = 16 Hz und 5 Hz, 9-H), 2.46 (d, J = 7 Hz, 10-H), 2.87 (d, J = 7 Hz, 10a-H), 3.63 (s, Methylester-H<sub>3</sub>), 3.69 (2a-H und 11 $\beta$ -H), 4.39 ppm (dd, J = 6 Hz und 10 Hz, 8a-H).

8 $\alpha$  - Brom - 4 $\alpha$ ,11 $\alpha$  - dihydroxy - 2 $\beta$  - acetoxy - 1 $\beta$ ,7 $\beta$  - dimethyl - 1 - carboxy - 4 $\beta$  - gibban - 10 $\beta$  - carboxysäuremethyl-ester - 1  $\rightarrow$  4 $\alpha$  - lacton (17)

8 mg 16 wurden in 0.1 ml *abs.* Pyridin und 0.1 ml Acetanhydrid 20 h bei Raumtemp. acetyliert. Einengen der Reaktionslösung i. Vak. bis zur Trockne ergab 8 mg amorphes Acetylprodukt 17 mit  $[\alpha]_D^{27} + 79^\circ$  ( $c = 0.348$ ). Kationen-MS ( $T_v = 80^\circ$ ): 405 ( $M^+$ -Br), 387 ( $M^+$ -Br-H<sub>2</sub>O), 373 ( $M^+$ -Br-CH<sub>3</sub>OH), 355 ( $M^+$ -Br-CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O), 345 ( $M^+$ -Br-CH<sub>3</sub>OH-CO), 327 ( $M^+$ -Br-CH<sub>3</sub>OH-CO-H<sub>2</sub>O), 313 ( $M^+$ -Br-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>OH-CH<sub>2</sub>CO), 301 ( $M^+$ -Br-CH<sub>3</sub>OH-CO-CO<sub>2</sub>), 283 ( $M^+$ -Br-CH<sub>3</sub>OH-CO-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>), 269 ( $M^+$ -Br-CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>CO-CO<sub>2</sub>), 241 ( $M^+$ -Br-CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>CO-CO-CO<sub>2</sub>), 223 *m/e* ( $M^+$ -Br-CH<sub>3</sub>OH-CO-2H<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>CO-CO<sub>2</sub>). Anionen-MS ( $T_v = 85^\circ$ ): 485 ( $M^-$ -1), 443 ( $M^-$ -1-CH<sub>2</sub>CO), 405 ( $M^-$ -1-HBr), 383 ( $M^-$ -1-CH<sub>2</sub>CO-HCOOCH<sub>3</sub>), 361 *m/e* ( $M^-$ -1-HBr-CO<sub>2</sub>). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3615 (OH), 1777 ( $\gamma$ -Lacton), 1740 (O-Acetyl), 1725 (Estercarbonyl), 1255 (O-Acetyl), 1170  $\text{cm}^{-1}$  (Methylester).

**Danksagung**—Herrn Dr. D. Voigt danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, den Herren Dr. A. Zschunke und Dipl.-Phys. M. Meyer, Martin-Luther-Universität Halle, für die 100-MHz-NMR-Spektren. Für die hochaufgelösten Massenspektren sind wir Herrn Dr. P. Franke, FZMM der AdW der DDR, sehr verbunden.

#### LITERATUR

<sup>1</sup>XXXI. Mitteil. vgl. E. P. Serebryakov, M. Lischewski und G. Adam, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, SER. Khim.* 9, 2181 (1978); gleichzeitig Gibberelline LXVIII. Mitteil.; LXVII. Mitt. vgl. W. Dathe und G. Sembdner, *Biol. Physiol. Pflanzen*, im Druck.

<sup>2</sup>G. Adam und T. v. Sung, *Tetrahedron* 34, 717 (1978).

<sup>3</sup>Vorläufige Mitteil. vgl. G. Adam und T. v. Sung, *Tetrahedron Letters* 3989 (1976).

<sup>4</sup>Zur Bezifferung des Gibban-Skeletts vgl. J. F. Grove, *Quart. Rev.* 15, 56 (1961).

<sup>5</sup>B. E. Cross, *J. Chem. Soc.* 3022 (1960).

<sup>6</sup>Ph. D. Hung, Dissertation, Halle (1974).

<sup>7</sup>Vgl. D. Voigt, G. Adam, J. Schmidt und P. Franke, *Org. Mass Spectrom.* 13, 599 (1978), dort weitere Literatur.

<sup>8</sup>Zur Methodik vgl. M. von Ardenne, K. Steinfelder und R. Tümmler, *Electronenanlagerungs-Massenspektrographie organischer Substanzen*. Springer, Berlin (1971).

<sup>9</sup>D. Voigt, G. Adam, J. Schmidt und K. Schreiber, *Org. Mass Spectrom.* 12, 169 (1977).

<sup>10</sup>Vgl.: J. C. Dalton und N. J. Turro, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 21, 499 (1970).

<sup>11</sup>Vgl.: O. L. Chapman und D. S. Weiss, *Org. Photochem.* 3, 197 (1973).

<sup>12</sup>Vgl.: D. S. Weiss, M. Haslanger und R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4182 (1976).

<sup>13</sup>W. C. Agosta und St. Wolff, *Ibid.* 98, 4182 (1976).

<sup>14</sup>R. R. Sauer, A. D. Rousseau und B. Byrne, *Ibid.* 97, 4947 (1975), dort weitere Literatur.

<sup>15</sup>J. Chr. Dalton und S. J. Tremont, *Ibid.* 97, 6916 (1975), dort weitere Literatur.

<sup>16</sup>D. Bichan und M. Winnik, *Tetrahedron Letters* 3857 (1974).

<sup>17</sup>Zur Exciplex-Bildung zwischen photochemisch angeregten Carbonylverbindungen und Olefinsystemen vgl. auch N. C. Yang, M. H. Hui, D. M. Shold, N. J. Turro, R. R. Hantala, K. Dawes und J. Chr. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3023 (1977).

<sup>18</sup>L. J. Jackman und S. Sternhell, *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford (1969).

<sup>19</sup>Vgl. M. Tichy, *Advanc. Org. Chemistry* 5, 115 (1965).

<sup>20</sup>G. Reck, L. Kutschabsky, G. Adam und T. v. Sung, *Tetrahedron*, im Druck.

<sup>21</sup>Hierbei wurden in geringer Menge zwei polarere, mit 7 isomere Produkte isoliert, deren Strukturaufklärung noch aussteht.

<sup>22</sup>Zu analogen Molekül-Ionen-Reaktionen bei chlorhaltigen Steroiden vgl. G. Adam und K. Schreiber, *Tetrahedron* 22, 3581 (1966); G. Adam, D. Voigt, K. Schreiber, M. v. Ardenne, R. Tümmler und K. Steinfelder, *J. Prakt. Chem.* 315, 125 (1973).