

GIBBERELLINE-91¹

DETAILLIERTER ¹H-NMR-STRUKTURBEWEIS VON EPIMEREN HYDROXYCYCLOBUTANEN, DEREN SYNTHESE DURCH PHOTOCYCLISIERUNG VON DIACETYLGIBBERELLIN-A₃-7-ALDEHYD UND BASISCHE RÜCKSPALTUNG

M. LISCHEWSKI

Institut für Biochemie der Pflanzen, Forschungszentrum für Molekularbiologie und Medizin der Akademie der Wissenschaften der DDR, 4010 Halle/S., German Democratic Republic

(Received in Germany 24 May 1982)

Abstract—Photocyclization of diacetylgiberellin-A₃-7-aldehyde **1** leads to the epimeric hydroxycyclobutanes **2** and **3**. The configurations at the new asymmetric centres at C-7 and C-15 of the four-membered ring have been determined by ¹H-NMR (homonuclear decoupling and INDOR techniques). Retroaldol-like cleavage of **2** and **3** under mild alkaline conditions gives the starting aldehyde **1** and the Δ¹⁵-isomeric aldehyde **6**. Oxidation and deacetylation of **6** afford **16**, 17-dihydro-15,16-dehydro-giberellin-A₃ **7**.

Hydroxycyclobutane können durch photochemische Anregung sowohl von Ketonen^{2,3} als auch von Aldehyden^{4,5} mit einem γ-ständigen Wasserstoffatom unter intramolekularer H-Verschiebung synthetisiert werden. Die wenigen bisher bekannten Beispiele für eine C-C-Knüpfung unter 4-Ring-Bildung aus Aldehyden sind an eine besonders günstige räumliche Anordnung des Carbonyl-Chromophors und eines γ-ständigen H-Atoms geknüpft. Diese Voraussetzungen besitzt, wie wir kürzlich berichteten,⁶ auch der 0(3), 0(13)-Diacetyl-giberellin-A₃-7-aldehyd **1** [dargestellt aus Giberellin-A₃ **8**⁷], wo ein sehr geringer Abstand zwischen dem Sauerstoffatom der 6β-CHO-Funktion und dem allylaktivierten 15α-H-Atom von 1.3 Å (kürzester gemessener Abstand im Dreidingmodell) gefunden wird. Die geringsten Abstände der anderen in Frage kommenden γ-ständigen H-Atome betragen 2.3 Å (15β-H) sowie 3.8 Å (9-H). Daraus ist ersichtlich, dass das 15α-H-Atom in **1** für eine intramolekulare H-Abstraktion prädestiniert ist und unter UV-Bestrahlung mit dem CHO-Chromophor [UV (c = 1.08 in CH₃OH); λ_{max} 298 nm (n → π* Anregung), ε_{max} 27] in einem sechsgliedrigen Übergangszustand zu den beiden möglichen rotameren sowie allylstabilisierten 7,15-Diradikalen reagiert, die zu den epimeren Hydroxycyclobutanen **2** und **3** rekombinieren^{8,9} (eine theoretisch weiterhin mögliche NORRISH-II-Typ-Reaktion unter β-Spaltung der C(6)–C(8)-Bindung in **1** wurde nicht gefunden). Das in 91% iger Ausbeute isolierte Epimerengemisch besteht aus 90% **2** und 10% **3**, was durch Messung der Flächen der 18-H₃-Singulets im ¹H-NMR-Spektrum ermittelt wurde. Eine Veränderung beider Epimerenanteile wird beim Einsatz von verschiedenen Lösungsmitteln, wie z.B. Benzen, THF, Essigsäureethylester, Dioxan, CH₂Cl₂, CH₃OH und tert C₄H₉OH, nicht beobachtet. Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zu 2/3 und somit eine Verkürzung der Bestrahlungszeit findet man nach Wechsel von unpolaren Solvenzien (z.B. Benzen) zu polaren Solvenzien (z.B. tert-C₄H₉OH) bzw. unpolaren Solvenzien unter Zusatz geringer Anteile polarer Lösungsmittel (z.B. Benzen/H₂O 100:0.25), die sicherlich durch eine Stabilisierung der 7,15-Diradikale durch H-Brücken erklärbar

ist und somit die Rückreaktion zum Aldehyd **1** vermindert.¹⁰ Ebenfalls verkürzt Sauerstoff die Zeit der UV-Bestrahlung von **1** zu 2/3, wie dies auch von Grote-wold *et al.* bei der Photocyclisierung von 4-Methyl-1-phenyl-pentan-1-on ermittelt wurde.¹¹

Die Isolierung von reinem **2** gelingt leicht durch Kristallisation, die des amorphen **3** dagegen nur mittels SiO₂-Chromatographie. Die Strukturen von **2** bzw. **3** werden durch MS-, IR-Spektren (die entstandene 7-OH-Funktion absorbiert bei 3610 bzw. 3615 cm⁻¹), aber insbesondere durch detaillierte NMR-Daten gesichert, wobei die C(7)–C(15)-Knüpfung und die Konfigurationen am C-7 und C-15 wie folgt bewiesen werden:

Im ¹H-NMR-Spektrum von **2** sind beispielsweise die Signale des 5β-H-Dubletts bei 3.03 ppm (J = 7 Hz), des 7β-H-Doppeldubletts bei 4.68 ppm (J = 7 Hz und J' = 2 Hz) und unscharfen 15β-H-Dubletts bei 2.59 ppm (J = 7 Hz) erkennbar. Durch INDOR-Messungen werden folgende Ergebnisse erzielt:

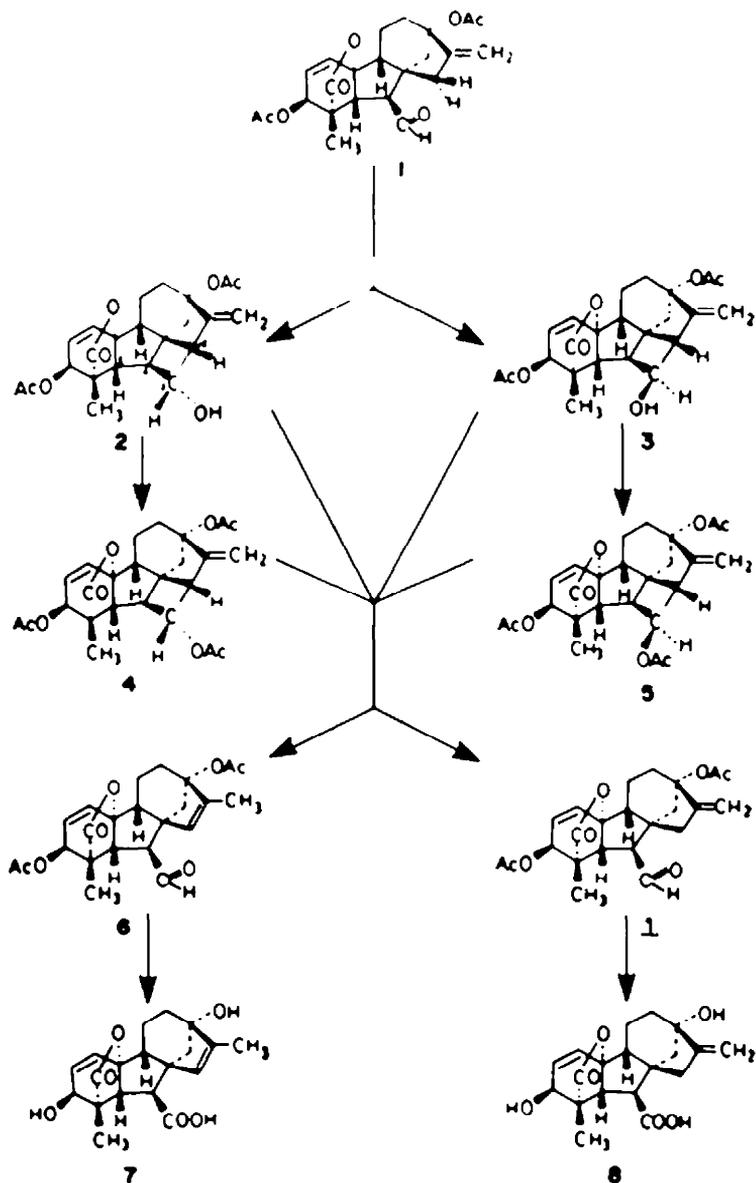
(1) Die chemische Verschiebung des 6α-H wird durch Einstrahlen der Frequenzen der Übergänge des 5β-H-Dubletts mit 1.88 ppm ermittelt.

(2) Durch Einstrahlen der Frequenzen der Übergänge der 17-H₂-Dubletts wird die Zuordnung der chemischen Verschiebung des 15β-H-Signals zu 2.59 ppm ermöglicht.

Durch homonukleare Entkopplung werden diese Resultate bestätigt, da beim Einstrahlen der Frequenz von δ = 2.59 ppm (15β-H) die 17-H₂-Dubletts jeweils zu Singulets und das doppelte Dublett des 7β-H zu einem Dublett kollabieren (Kopplung mit J_{7,15} = 7 Hz wird aufgehoben; Diederwinkel 7β-H/15β-H ~ 30°). Auch beim Einstrahlen der Frequenz von δ = 1.88 ppm (6α-H) kollabieren das 5β-H-Dublett zu einem Singulett und das 7β-H-doppelte Dublett zu einem Dublett (Kopplung mit J_{6,7} = 2 Hz wird aufgehoben; Diederwinkel 6α-H/7β-H ~ 110°).

Im ¹H-NMR-Spektrum von **3** sind nur die Signale des 5β-H-Dubletts bei 3.34 ppm (J = 7 Hz) und des 7α-H-Tripletts bei 4.54 ppm (J = 7 Hz) eindeutig zuzuordnen. Durch INDOR-Messungen sind folgende chemische Verschiebungen zugänglich:

(1) Durch Einstrahlen der Frequenzen der 7α-H-



Übergänge werden die beiden möglichen chemischen Verschiebungen für 6 α -H und 15 β -H erhalten.

(2) Die Zuordnung von $\delta = 2.24$ ppm für das 6 α -H wird durch Einstrahlen der Frequenzen der 5 β -H-Übergänge ermöglicht

(3) Die Ermittlung von $\delta = 2.39$ ppm für das 15 β -H gelingt durch Einstrahlen der Frequenzen der 17-H γ -Übergänge

Diese Resultate werden durch homonukleare Entkopplungsexperimente bestätigt, da beim Einstrahlen der Frequenz von $\delta = 2.24$ ppm (6 α -H) das 5 β -H-Dublett zu einem Singulett und das 7 α -H-Triplett zu einem Dublett kollabieren (Kopplung mit $J_{4,5} = 7$ Hz wird aufgehoben; Diederwinkel 6 α -H/7 α -H $\sim 30^\circ$). Beim Einstrahlen der Frequenz von $\delta = 2.39$ ppm (15 β -H) kollabieren sowohl die 17-H γ -Multipletts jeweils zu Singulett und das 7 α -H-Triplett zu einem Dublett (Kopplung mit $J_{7,15} = 7$ Hz wird aufgehoben; Diederwinkel 7 α -H/15 β -H $\sim 150^\circ$).

Die Konfigurationen an C-7 und C-15 von 2 bzw. 3

werden weiterhin durch die Lage der chemischen Verschiebung des 5 β -H, 6 α -H und 15 β -H bestätigt. Während in 2 die chemische Verschiebung des 6-Prottons infolge der *cis*-Stellung von 6 α -H-Atom und 7 α -OH-Gruppe zu relativ höherem Feld (1.88 ppm) und die des 15-Prottons infolge der *trans*-Stellung von 15 β -H-Atom und 7 α -OH-Gruppe zu relativ tieferem Feld (2.59 ppm) erfolgt, treten diese Effekte bei 3 umgekehrt auf (2.24 ppm für 6 α -H; 2.39 ppm für 15 β -H). Diese Resultate korrelieren mit NMR-Daten anderer substituierter 4-Ringe.^{12,13}—Die 7 β -OH-Funktion in 3 verursacht durch nichtbindende Wechselwirkungen ferner eine relative Tieffeldverschiebung des 5-H-Dubletts (3.34 ppm), während in 2 dieses Signal bei 3.03 ppm zu finden ist.

Zur weiteren Charakterisierung werden 2 bzw. 3 mit Acetanhydrid in Pyridin (1 h, 20°) acetyliert, wobei die Acetylderivate 4 bzw. 5 entstehen

Die Hydroxycyclobutane 2 und 3, aber auch deren Acetate 4 und 5, stellen in Position 15 funktionalisierte

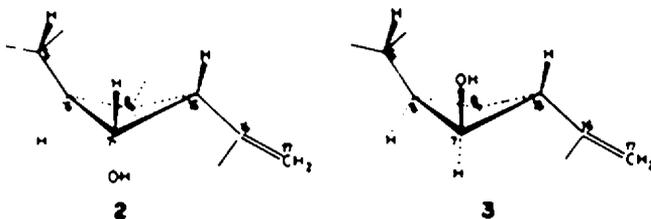
Gibberelline dar, die in einer Retro-Aldol-Reaktion unter milden alkalischen Bedingungen unter C(7)–C(15)-Spaltung reagieren. Entscheidend für die Aufspaltung des Cyclobutanringes ist eine intermediäre Cyclobutanolatstruktur.¹⁴ Einen aktivierenden Einfluss auf die Ringspaltung und eine dirigierende Wirkung auf den Ort des C–C-Bindungsbruchs übt die Δ^{16} -Doppelbindung aus. Die reinen Hydroxycyclobutane 2 bzw. 3 (oder Gemische z. B. 90% 2 und 10% 3) werden mit 2 Äquivalenten NaOCH₃ in CH₃OH (20 min bei 23°) umgesetzt. Reacetylierung der 3-OH-Gruppe und SiO₂-Chromatographie liefern 64% Ausgangsaldehyd 1 und 31% des Δ^{16} -isomeren Aldehyds 6. Analoge Anteile und Ausbeuten von 1 und 6 werden beim Einsatz der Acetate 4, 5 oder ihrer Gemische erhalten. Oxidation von 6 mit 2 Äquivalenten PDC¹⁵ in DMF (3 h bei 20°) und anschließende Entacetylierung mit 4 Äquivalenten NaOCH₃ in CH₃OH (4 h bei 20°) liefern in 62% iger Ausbeute 16,17-Dihydro-15,16-dehydro-gibberellin-A₁ (7).¹⁶ Die Struktur von 7 wird durch IR-, MS(346,140) für C₁₆H₂₂O₆ sowie NMR-Daten bestätigt. Im ¹H-NMR-Spektrum ist das 17-H₂-Dublett bei 1,67 ppm (J = 1,2 Hz) und das 15-H-Multiplett bei 5,53 ppm sichtbar. Beim Einstrahlen der Frequenz des 15-H-Signals kollabiert das 17-H₂-Dublett zu einem Singulett.

Analoge Oxidation und Entacetylierung von 1 führen in 68% iger Ausbeute zu Gibberellin-A₁ (8).

Zur Derivatisierung wird 7 mit einem Äquivalent CH₃N₂ zum 16,17-Dihydro-15,16-dehydro-gibberellin-A₁-methylester (9) umgesetzt. Ein Überschuss an CH₃N₂ ist zu vermeiden, da andere nicht näher charakterisierte Produkte entstehen.

Die beschriebene Retro-Aldol-Spaltung der Cyclobutane 2, 3, 4 und 5 stellt nicht nur die Schlüsselreaktion für eine $\Delta^{16} \rightarrow \Delta^{17}$ -Isomerisierung von Gibberellin-A₁ (8) zu 7 dar, sondern eröffnet ausserdem einen neuen Weg zur Tritiummarkierung von Gibberellin-A₁ (8).

Über die Phytohormonaktivität von 7 im Vergleich zu Gibberellin-A₁ (8) wird demnächst berichtet.¹⁷



Schem 1

EXPERIMENTELLES

Schmelzpunkte (korrigiert) Mikroheiztisch nach Boettius Spezifische Drehungen lichtelektrisches Polanmeter (Carl Zeiss Jena) IR Zweistrahlenspektrophotometer UR 10 Carl Zeiss MS Elektrodenanlagerungs-Massenspektrograph des Forschungsinstituts Manfred von Ardenne, Dresden (positive und negative Ionisierung) und AEI-Gerät MS 902 S (hochaufgelöste MS) ¹H-NMR: 100 MHz Varian HA 100 Gerät UV Zeiss-Spektrophotometer UV-VIS Die Photoreaktionen wurden mit einem 500 Watt-Quecksilberhochdruckbrenner THU 500 (VEB Theta Elektroapparate Zella-Mehlis, externe Bestrahlung, Kolbenabstand 6 cm) unter Fönkühlung durchgeführt

Hydroxycyclobutane 2 und 3 414,5 mg 1 (1 mmol), gelöst in einem Gemisch von 40 ml Benzen und 0,1 ml H₂O, wird 19 h mit U.V.-Licht in einem Quarzkolben unter Argon bei 25–30° bestrahlt. Einengen i. Vak. und SiO₂-Chromatographie liefern bei

Elution mit n-Hexan/CHCl₃ (4:6) 78 mg 1 zurück. Mit einem Gradienten von n-Hexan/CHCl₃ (3:7) erhält man 304 mg (91%) Epimerengemisch 2 und 3 (bestehend aus 90% 2 und 10% 3). Die oftmalige Kristallisation von 4,15 g 2/3 mit CHCl₃/n-Hexan ergibt 2,2 g reines 2 (53%), 1,04 g 2 (25%) (wenig mit 3 verunreinigt) und einen Rückstand der eingeengten Mutterlauge, der an 100 g Kieselgel (Woelm) chromatographiert wird. Elution mit n-Hexan/CHCl₃ (4:6) liefert 250,3 mg 2 (6%). Mit einem Gradienten von 4:6 bzw. 3:7 erhält man 82,6 mg 2/3 (2%) und anschliessend mit n-Hexan/CHCl₃ (3:7) 167,2 mg reines 3 (4%).

2 Schmp 217–220° (CHCl₃); $[\alpha]_D^{25} = +122,2'$ (c = 0,45 in Ethanol), IR (CHCl₃): ν_{max} 3610 (OH), 1775 (γ -Lacton-CO), 1740 (Acetyl-CO), 1670 (=CH₂), 1635 (–CH=CH–) und 1255 cm⁻¹ (Acetyl-C-O). MS (70 eV) m/e = 414 1679 (M⁺, ber. für C₁₅H₂₀O₅ 414 1678), Ber. C, 66,65; H, 6,32; Gef. C, 66,47; H, 6,40%. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS) 1,30 (s, 18-H₂), 1,88 (INDOR 6-H), 2,10 und 2,14 (s, Acetate), 2,59 (unscharfes Dublett, J = 7 Hz, 15 β -H), 3,03 (d, J = 7 Hz, 5-H), 4,68 (dd, J = 7 Hz, J' = 2 Hz, 7-H), 4,86 (d, J = 2,25 Hz, 17-H), 5,24 (d, J = 2,75 Hz, 17-H), 5,36 (d, J = 3,5 Hz, 3-H), 5,87 (dd, J = 9,5 Hz, J' = 3,5 Hz, 2-H) und 6,41 ppm (d, J = 9,5 Hz, 1-H).

3 amorph, $[\alpha]_D^{25} = +70,6'$ (c = 0,50 in Ethanol), IR (CHCl₃): ν_{max} 3615 (OH), 1775 (γ -Lacton-CO), 1740 (Acetyl-CO), 1670 (=CH₂) und 1255 cm⁻¹ (Acetyl-C-O), Kationen- und Anionen-MS m/e = 414 (M⁺ bzw. M⁻), C₁₅H₂₀O₅ (414,5) Ber. C, 66,65; H, 6,32; Gef. C, 66,43; H, 6,13%. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS) 1,25 (s, 18-H₂), 2,09 und 2,13 (s, Acetate), 2,24 (INDOR, 6-H), 2,39 (INDOR, 15 β -H), 3,34 (d, J = 7 Hz, 5-H), 4,54 (t, J = 7 Hz, 7-H), 4,95 und 5,16 (m, 17-H₂), 5,37 (d, J = 3,5 Hz, 3-H), 5,88 (dd, J = 9,5 Hz, J' = 3,5 Hz, 2-H) und 6,43 ppm (d, J = 9,5 Hz, 1-H).

Analoge Anteile und Ausbeuten von 2 und 3 werden bei der U.V.-Bestrahlung von 1 in abs. Benzen (Bestrahlungszeit ~ 25 h) in abs. Benzen unter Durchleiten von Sauerstoff (~ 12 h) sowie in einem Gemisch von abs. Benzen und H₂O (100:0,25 v/v) unter Durchleiten von Sauerstoff (~ 10 h) erhalten.

Acetoxycyclobutane 4 und 5 414,5 mg 2 (1 mmol) wird mit 4 ml Acetylanhydrid in 4 ml Pyridin acetyliert. Man lässt 1 h bei 20° stehen, engt i. Vak. ein und chromatographiert. Elution mit n-Hexan/CHCl₃ (6:4) gibt 389 mg 4 (85%), Schmp 229–231° (Ether), $[\alpha]_D^{25} = +158,0'$ (c = 0,63 in Ethanol), IR (CHCl₃): ν_{max} 1778 (γ -Lacton-CO), 1740 (Acetyl-CO), 1670 (=CH₂) und 1260 cm⁻¹ (Acetyl-C-O), Kationen- und Anionen-MS m/e = 456 (M⁺ bzw. M⁻), C₁₅H₂₀O₆ (456,5) Ber. C, 65,78; H, 6,18; Gef. C,

65,58; H, 6,30%. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS) 1,28 (s, 18-H₂), 2,06, 2,08 und 2,11 (s, Acetate), 3,14 (d, J = 7 Hz, 5-H), 4,80 (d, J = 2 Hz, 17-H), 5,20 (d, J = 3 Hz, 17-H), 5,32 (dd, J = 7 Hz, J' = 3 Hz, 7-H), 5,38 (d, J = 3,5 Hz, 3-H), 5,91 (dd, J = 9,5 Hz, J' = 3,5 Hz, 2-H) und 6,43 ppm (d, J = 9,5 Hz, 1-H).

Analoge Acetylierung von 110 mg 3 liefert in 87% iger Ausbeute 105,5 mg 5, Schmp 178–181° (Ether); $[\alpha]_D^{25} = +146,5'$ (c = 0,40 in Ethanol); IR (CHCl₃): ν_{max} 1775 (γ -Lacton-CO), 1740 (Acetyl-CO), 1670 (=CH₂) und 1260 cm⁻¹ (Acetyl-C-O), Kationen- und Anionen-MS m/e = 456 (M⁺ bzw. M⁻), C₁₅H₂₀O₆ (456,5) Ber. C, 65,78; H, 6,18; Gef. C, 65,80; H, 6,27%. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): 1,22 (s, 18-H₂), 2,08, 2,10 und 2,10 (s, drei Acetate durch Spreizung des Spektrums sichtbar), 3,17 (d, J = 7 Hz, 5-H), 5,06 (d, J = 2 Hz, 17-H), 5,10 (t, J = 7 Hz, 7-H), 5,23 (d, J = 2,75 Hz, 17-H), 5,37 (d, J = 4 Hz, 3-H), 5,90 (dd, J = 9 Hz, J' = 4 Hz, 2-H) und 6,43 ppm (d, J = 9 Hz, 1-H).

Retro-Aldol-Spaltung von 2, 3, 4 und 5 zu 1 und 6 414,5 mg 2 (1 mmol) wird mit einer 0,2 n NaOCH₃-Lösung in 10 ml CH₃OH umgesetzt. Man lässt 20 min bei 23° stehen, fügt Essig (0,5 ml) zu, engt i. Vak. ein und versetzt den Rückstand mit 4 ml Pyridin und 4 ml Acetanhydrid. Nach 2 h bei 20° engt man erneut ein, fügt 20 ml ges. NaHCO₃-Lösung zu und extrahiert mit Ether (3 × 30 ml). Trocknung der Etherphase über Na₂SO₄ und Einengen i. Vak. liefern einen Rückstand, der an Kieselgel (Merck) chromatographiert wird. Elution mit n-Hexan und steigenden Anteilen CHCl₃ (diskontinuierliche Steigerung um 5%) ergibt bei einem Gradienten von n-Hexan/CHCl₃ (6:4) zuerst in 31%iger Ausbeute 128,5 mg 6 und danach mit dem gleichen Gradienten 264 mg 1 (64%).

6 Schmp. 192–193° (Ether), $[\alpha]_D^{25} = +200,5^\circ$ (c = 0,42 in abs. Dioxan), IR (CHCl₃) ν_{max} 2825, 2725 und 1725 (Aldehyd), 1775 (γ -Lacton-CO), 1740 (Acetyl-CO) und 1255 cm⁻¹ (Acetyl-C-O); Kationen- und Anionen-MS m/e 414 (M⁺ bzw. M⁻), ¹H-NMR (CDCl₃/TMS) 1,13 (s, 18-H), 1,71 (d, J = 1,6 Hz, 17-H), 2,04 und 2,14 (s, Acetate), 2,73 (dd, J = 10 Hz, J' = 1 Hz, 6-H), 3,26 (d, J = 10 Hz, 5-H), 5,35 (d, J = 3,5 Hz, 3-H), 5,46 (m, 15-H), 5,87 (dd, J = 9 Hz, J' = 3,5 Hz, 2-H), 6,31 (d, J = 9 Hz, 1-H) und 9,81 ppm (d, J = 1 Hz, 7-H).

Analoge Ausbeuten von 6 und 1 erhält man beim Einsatz von 3 (oder Gemischen von 2 und 3) oder den Acetoxycyclobutanen 4 bzw. 5.

16,17-Dihydro-15,16-dehydro-gibberellin-A₁ (7) 101,5 mg 6 (0,25 mmol) wird in 1 ml DMF gelöst und danach mit PDC¹¹ (188,1 mg = 0,5 mmol) oxidiert. Nach 3 h bei 20° fügt man 10 ml 1% ige HCl zu und extrahiert mit Ether (3 × 30 ml). Trocknung der Etherphase über Na₂SO₄ und Einengen liefern einen Rückstand, der mit einer 0,2 n NaOCH₃-Lösung in 5 ml CH₃OH entacetyliert wird. Nach 4 h bei 20° wird mit 1 ml Essig angesäuert, i. Vak. eingengt, 10 ml 1% ige HCl zugefügt und mit Essigsäureethylester (5 × 20 ml) extrahiert. Trocknung der organischen Phase über Na₂SO₄ und Einengen ergeben einen Rückstand, der an SiO₂ chromatographiert wird. Elution mit CHCl₃/Essigsäureethylester (4:6) liefert 52,9 mg 7 (62%). Schmp. 225–227° (Aceton/n-Hexan), $[\alpha]_D^{25} = -126,7^\circ$ (c = 0,50 in Ethanol), IR (Nujol) ν_{max} 3320 br. (OH), 1755 (γ -Lacton-CO) und 1715 cm⁻¹ (Säure-CO), MS (70 eV) m/e = 346, 1401 (M⁺, ber. für C₁₉H₂₂O₆ 346,1417), Ber. C, 65,88, H, 6,40, Gef. C, 65,68, H, 6,42%. ¹H-NMR (Aceton-D₆/TMS) 1,24 (s, 18-H), 1,67 (d, J = 1,2 Hz, 17-H), 2,60 (d, J = 10 Hz, 6-H), 3,21 (d, J = 10 Hz, 5-H), 4,06 (d, J = 3,5 Hz, 3-H), 5,53 (m, 15-H), 5,87 (dd, J = 9 Hz, J' = 3,5 Hz, 2-H) und 6,28 ppm (d, J = 9 Hz, 1-H).

Analoge Oxidation und Entacetylierung von 1 führen in 68% iger Ausbeute zu Gibberellin-A₁ 8¹².

16,17-Dihydro-15,16-dehydro-gibberellin-A₁-methylester (9) Zu 34,6 mg 7, gelöst in 5 ml Essigsäureethylester, wird so lange eine ethische CH₃N₂-Lösung zugetropft, bis im DC nur eine Spur von 7 übrig bleibt. Einengen i. Vak. und Chromatographie des

Rückstandes ergeben bei Elution mit CHCl₃/Essigsäureethylester (9:1) in 77% iger Ausbeute 27,7 mg 9, amorph, $[\alpha]_D^{25} = +124,2^\circ$ (c = 0,57 in Ethanol), IR (Nujol) ν_{max} 3300 br. (OH), 1765 (γ -Lacton-CO) und 1735 cm⁻¹ (Ester-CO); Kationen- und Anionen-MS m/e = 360 (M⁺ bzw. M⁻), ¹H-NMR (Aceton-D₆/TMS) 1,18 (s, 18-H), 1,65 (d, J = 1,2 Hz, 17-H), 2,71 (d, J = 10 Hz, 6-H), 3,23 (d, J = 10 Hz, 5-H), 3,68 (s, CH₃O), 4,06 (d, J = 3,5 Hz, 3-H), 5,42 (m, 15-H), 5,88 (dd, J = 9 Hz, J' = 3,5 Hz, 2-H) und 6,28 ppm (d, J = 9 Hz, 1-H).

Danksagung—Mein Dank gilt den Herren Prof. G. Adam, Halle und Dr. Serebryakov, Zelinsky-Institut Moskau für fordernde Anregungen, den Herren Doz. Dr. A. Zschunke und Dr. H. Meyer, Martin-Luther-Universität Halle für wertvolle Diskussionen über die ¹H-NMR-Untersuchungen sowie Frau G. Schmidt für die experimentelle Mitarbeit.

LITERATUR

- ¹Gibberelline, 90 Mitt. vgl. M. Lischewski und G. Adam, *J. Lab. Comp.* 19, 1231 (1982). Zugleich 37 Mitt. Photochemische Reaktionen, 36 Mitt. vgl. B. Voigt und G. Adam, *Tetrahedron* im Druck.
- ²Vgl. *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4/5b, S. 797, Thieme, Stuttgart (1975).
- ³H. Wehrli, M. S. Heller, K. Schaffner und O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 44, 2162 (1961).
- ⁴J. D. Coyle, *J. Chem. Soc. B* 2254 (1971).
- ⁵W. C. Agosta und D. K. Herron, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 7025 (1968).
- ⁶M. Lischewski, G. Adam und E. P. Serebryakov, *Tetrahedron Letters* 45 (1980).
- ⁷M. Lischewski und G. Adam, *Tetrahedron* 36, 1237 (1980).
- ⁸N. C. Yang und D. D. H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2913 (1958).
- ⁹N. C. Yang, S. P. Elliott und B. Kim, *Ibid.* 91, 7551 (1969).
- ¹⁰P. J. Wagner, *Tetrahedron Letters* 1753 (1967).
- ¹¹J. Grotewold, C. M. Previtali, D. Sona und J. C. Scavano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 207 (1973).
- ¹²G. Fränkel, Y. Assahi, M. J. Mitchel und M. P. Cava, *Tetrahedron* 20, 1179 (1964).
- ¹³K. Griesbaum, W. Nägele und G. G. Wanless, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 3151 (1965).
- ¹⁴Vgl. *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), IV/4, S. 426 Thieme, Stuttgart (1971).
- ¹⁵E. J. Corey und G. Schmidt, *Tetrahedron Letters* 399 (1979).
- ¹⁶Die 16,17-Dihydro-15,16-dehydro-Derivate von GA₄ und GA₁₁ wurden bereits auf anderem Wege hergestellt, vgl. D. C. Aldridge, J. R. Hanson und T. P. C. Mulholland, *J. Chem. Soc.* 3539 (1965), R. H. B. Galt, *Ibid.* 3143 (1965).
- ¹⁷Ch. Bergner, M. Lischewski, G. Adam und G. Sembdner, *Planta* 155, 231 (1982).