

PHOTOCYCLISIERUNG EINES GIBBERELLINALDEHYDS ZU EPIMEREN CYCLOBUTANOLEN UND
DEREN BASISCHE RÜCKSPALTUNG
PARTIALSYNTHESE VON 16,17-DIHYDRO- Δ^{15} -GIBBERELLIN- A_3 ¹

M. Lischewski und G. Adam

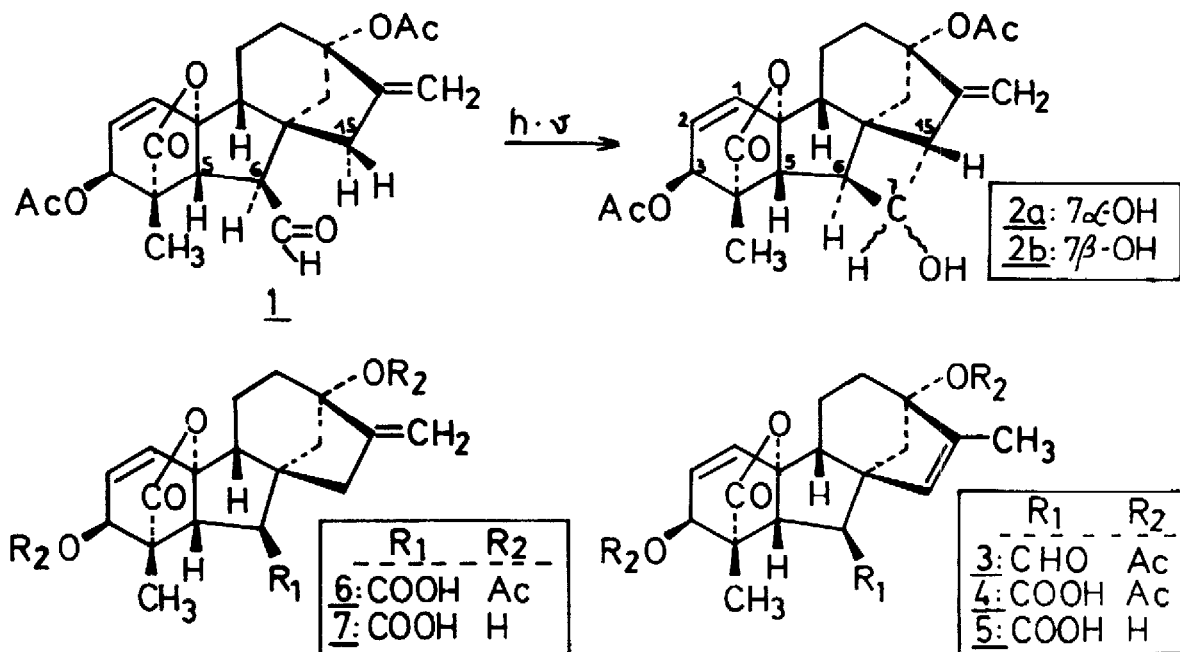
Institut für Biochemie der Pflanzen der Akademie der Wissenschaften der DDR,
401 Halle (Saale), Deutsche Demokratische Republik

E. P. Serebryakov

Zelinsky-Institut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der
UdSSR, Moskau, UdSSR

Summary: UV-irradiation of the aldehyde 1 leads to the 7-epimeric cyclobutanols 2a and 2b which undergo upon treatment with NaOCH₃ retroaldol-like cleavage to 1 and 3. Oxidation and deacetylation of 3 affords the 16,17-dihydro- Δ^{15} -gibberellin- A_3 (5).

Cyclobutanole können durch photochemische Anregung sowohl von Ketonen² als auch von Aldehyden^{3,4} mit einem γ -ständigen Wasserstoffatom durch intramolekulare H-Verschiebung erhalten werden. Eine besonders günstige sterische Anordnung einer Aldehydfunktion und eines γ -ständigen Wasserstoffatoms (15-H α , allylaktiviert) besitzt der O(3),O(13)-Diacetyl-gibberellin- A_3 -7-aldehyd (1)⁵, welcher unter UV-Bestrahlung [500 W Quecksilber-Hochdruck-Brenner; 415.5 mg $\hat{=}$ 1 mMol in 40 ml abs. Benzen 25 Stdn. bei 25-30° C; Quarzkolben unter Stickstoff] zu den 7-epimeren Cyclobutanolen 2a und 2b reagiert. SiO₂-Chromatographie trennt wenig 1 [80 mg] vom Epimerengemisch 2 [305 mg $\hat{=}$ 91 % d. Th.; bestehend aus 90 % 7 α -OH (2a) und 10 % 7 β -OH (2b), ermittelt durch ¹H-NMR-Daten; IR (CHCl₃); ν_{\max} 3610 (OH), 1778 (γ -Lacton-CO), 1740 (Acetyl-CO), 1668 (= CH₂) und 1260 cm⁻¹ (Acetyl-C-O); MS: 414 (M⁺ bzw. M⁻)]. Zur Rückspaltung wird 2a/2b [414.5 mg $\hat{=}$ 1 mMol] mit Natriummethylat [10 ml einer 0.2 n NaOCH₃-Lösung, 20 Min. bei 23° C] umgesetzt. Nach Zugabe von CH₃COOH, Reacetylierung der 3-OH-Gruppe (Acetanhydrid/Pyridin, 2 Stdn.) und SiO₂-Chromatographie erhält man 3 [128.5 mg $\hat{=}$ 31 % d. Th.; Schmp.: 192-193° C (Ether); $[d]_D^{25} + 200.5^\circ$ (c = 0.42 in abs. Dioxan)] und die Ausgangsver-



bindung 1 [264 mg $\hat{=}$ 64 % d. Th.]. Oxydation von 2 [130 mg] mit PDC⁶ [236 mg in 0.5 ml DMF; 3.5 Stdn. bei 23° C] ergibt 4, welches anschließend entacetyliert [5 ml einer 0.2 n NaOCH₃-Lösung; 4 Stdn. bei 23° C] wird. SiO₂-Chromatographie liefert 16.17-Dihydro- Δ^{15} -gibberellin-A₃ (5) [67.5 mg $\hat{=}$ 62 % d. Th.; Schmp.: 225-227° C (Aceton/n-Hexan)]; $[\alpha]_D^{25} + 126.7^\circ$ (c = 0.50 in Ethanol); IR(Nujol): $\gamma_{\max}^{\text{max}}$ 3320 br. (OH), 1755 (γ -Lacton-CO) und 1715 cm⁻¹ (Säure-CO); ¹H-NMR (Aceton-D₆-TMS): 1.24 (s, 18-H₃), 1.67 (d, J=1.2 Hz, 17-H₃), 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 Oxydation von 1 mit PDC führt zu 6 und dessen Entacetylierung zu Gibberellin-A₃ (7).

Literatur

1. Photochemische Reaktionen, XXXIV. Mitteil. (XXXIII. Mitteil. vgl. L. Kutschabsky, G. Reck, G. Adam und T. v. Sung, Tetrahedron, im Druck); gleichzeitig Gibberelline, LXXIII. Mitteil.
2. Vgl. Houben-Weyl 4/5b, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1975, S. 797 ff.
3. J. D. Coyle, J. Chem. Soc. 1971, 2254.
4. W. C. Agosta und D. K. Herron, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7025 (1968).
5. M. Lischewski und G. Adam, Tetrahedron Letters, 2569 (1975).
6. E. J. Corey und G. Schmidt, Tetrahedron Letters, 399 (1979).

(Received in Germany 16 October 1979)