

b) aus N,N'-Dipyridyl-(2)-S-methyl-isothioharnstoff · HI: Eine Lösung von 5,58 g (15 mmol) des Isothioharnstoff-Salzes und 1,41 g (15 mmol) 2-Amino-pyridin in 20 ml trockenem Acetonitril wird bis zur Beendigung der Mercaptanentwicklung am Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird in siedendem Ethanol gelöst und die Lösung mit verd. NaOH alkalisiert. Man saugt ab und kristallisiert aus Ethanol um. Ausb. 3,1 g (72% d.Th.), Schmp. 138°C. Die Verbindung ist lt. IR-Spektrum mit der nach a) erhaltenen Verbindung V identisch.

Von allen dargestellten Verbindungen liegen stimmende Elementaranalysen vor; die Schmp. sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden in KBr, die UV-Spektren in Dioxan vermessen.

#### Literatur

- [1] Bödeker, J.; Köckritz, P.; John-Schenk, R.: J. organomet. Chem. **111** (1976) 65
- [2] Gizycki, U.; Oertel, G.: Angew. Chem. **80** (1968) 363
- [3] Blatter, H. H.; Lukaszewski, H.: Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1087
- [4] Staudinger, H.; Meyer, J.: Helv. chim. Acta **2** (1919) 635; Staudinger, H.; Hauser, E.: Helv. chim. Acta **4** (1921) 861
- [5] Zetzsche, F.; Meyer, H. E.; Overbeck, H.; Neger, W.: Ber. dtsh. chem. Ges. **71** (1938) 1512
- [6] Huisgen, R.; Wulff, J.: Chem. Ber. **102** (1969) 1848
- [7] Hopkins, T. R.; Vogel, P. W.: J. Amer. chem. Soc. **78** (1956) 4447

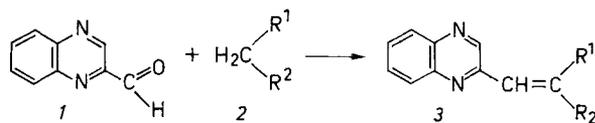
Jürgen Bödeker und Peter Köckritz, Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, 104 Berlin, Invalidenstr. 42, und Regine Kraft, Zentralinstitut für Molekularbiologie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Buch

eingegangen am 7. Januar 1977

ZCM 5558

#### Reaktionen des Chinoxalin-2-carbaldehyds mit CH-aciden Verbindungen<sup>1, 2)</sup>

Über Reaktionen des Chinoxalin-2-carbaldehyds (1) mit substituierten Anilinen [1], [2] und einigen CH-aciden Verbindungen [3]–[5] wurde berichtet. Wir dehnten die Reaktionen auf weitere CH-acide Verbindungen aus und stellten fest, daß in Abhängigkeit von der eingesetzten aciden Komponente Kondensations-, Additions- oder Michael-Reaktion eintrat. Die Verbindungen 2a–f reagierten in alkoholischer Lösung bei Zusatz von Piperidin bzw. verdünnter Natronlauge zu 3a–f.

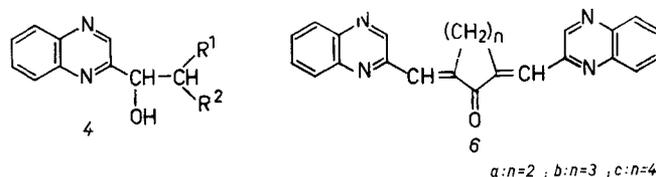


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	–COOCH <sub>3</sub>	–COOCH <sub>3</sub>
b	–COCH <sub>3</sub>	–COCH <sub>3</sub>
c	–COCH <sub>3</sub>	–COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
d	–COCH <sub>3</sub>	–COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
e	–CN	–COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
f	–CN	–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
g	–CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	–COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
h	–COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	–COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
i	–H	–NO <sub>2</sub>
j	–H	–COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

<sup>1)</sup> VIII. Mitteilung über Chinoxaline, VII. Mitteilung s. Lippmann, E.; Schüßler, O.; Walter, D.: Z. Chem. **11** (1971) 424

<sup>2)</sup> aus den Diplomarbeiten P. di Dio und W. Schweitzer, Karl-Marx-Universität, 1966

Die Verbindungen 2g–i reagierten unter gleichen Bedingungen dagegen nur zu den Additionsprodukten 4g–i.



Mit 2j konnte auch bei einem Molverhältnis von 1:1 kein 3j isoliert werden. Es wurde sofort ein zweites Mol 2j an gebildetes 3j zum 1,5-Diphenyl-3-(chinoxalin-2-yl)pentan-1,5-dion (5) addiert. Cyclopentanon-, -hexanon und -heptanon ergaben mit 1 die Biskondensationsprodukte 6a–c.

Die UV-, IR-, Massenspektren und Mikroanalysen stimmen mit den angenommenen Strukturen überein.

#### Experimentelles<sup>3)</sup>

0,02 mol 1 und 0,02 mol 2 werden in wenig Ethanol gelöst. Zur Lösung werden dann einige Tropfen Piperidin oder 15%ige NaOH gegeben, dabei fällt entweder sofort ein Niederschlag aus oder auch erst nach einigen Stunden.

Die Verbindungen werden aus Methanol, Ethanol oder Benzol umkristallisiert.

Verbindung	Schmp. in °C	Ausbeute in %
3a (schwach-gelbe Nadeln)	110	58
3b (hellgelbe Nadeln)	147	66
3c (gelbe Nadeln)	136	94
3d (gelbe Nadeln)	128	70
3e (gelbe Blättchen)	153	27
3f (weiße Kristalle)	170	60
6a (gelbe Kristalle)	191	52
6b (gelbe Nadeln)	175	54
6c (gelbe Nadeln)	188	55
4g (farblose Kristalle)	54	57
4h (farblose Kristalle)	52	59
4i (farblose Blättchen)	152	36
5 (Farblose Kristalle)	141	90 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> bei Einsatz von 2 Mol 2j

#### Literatur

- [1] Kjaer, A.: Acta chem. scand. **2** (1948) 455
- [2] Leese, C. L.; Rydon, H. N.: J. chem. Soc. [London] **1955**, 308
- [3] Borsche, W.; Doeller, W.: Liebigs Ann. Chem. **537** (1939) 39
- [4] Elina, A. S.: Z. obšč. Chim. **28** (1958) 1378
- [5] Taylor, E. C.; McKillop, A.: J. Amer. chem. Soc. **87** (1965) 1984

Eberhard Lippmann, Peter di Dio und Wolfgang Schweitzer, Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig, Liebigstr. 18

eingegangen am 11. April 1977

ZCM 5665

<sup>3)</sup> Schmelzpunkte sind korrigierte Werte (Mikroheiztisch Boetius).

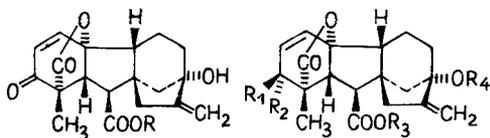
#### Gibberelline;<sup>1)</sup>

##### Über die Darstellung von 3-epi-Gibberellin A<sub>3</sub>

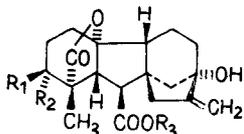
Für die Struktur-Wirkungsanalyse von Gibberellin-Phytohormonen sind gezielt modifizierte GA<sub>3</sub>-Analoga von besonderem Interesse [1]. Zum Studium des Einflusses einer Konfigurationsumkehr an C-3 auf die biologische Aktivität benötigten wir das bisher nur in geringer Ausbeute und amorph zugängliche [2] 3-epi-GA<sub>3</sub>

<sup>1)</sup> LIX. Mitteilung; LVIII. Mitteilung vgl. [5].

(„Pseudo-GA<sub>3</sub>“, 4), dessen verbesserte Synthese nachfolgend beschrieben wird.



- 1: R<sub>1</sub>=H  
 2: R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>  
 3: R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>4</sub>=H  
 4: R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=OH, R<sub>3</sub>=R<sub>4</sub>=H  
 5: R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=OH, R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>=H  
 6: R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=OAC, R<sub>3</sub>=H, R<sub>4</sub>=Ac



- 7: R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=H  
 8: R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=OH, R<sub>3</sub>=H  
 9: R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=OH, R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>

Als brauchbare Darstellungsmethode erwies sich die Reduktion von 3-Dehydro-GA<sub>3</sub> (1) [3] mit überschüssigem NaBH<sub>4</sub> (Molverhältnis 1:9,5) in Methanol, wobei unter bevorzugter 1,2-Addition das gewünschte 3-epi-GA<sub>3</sub> (4) als Hauptprodukt (35%) neben GA<sub>3</sub> (3) (<14%) und den beiden in untergeordneten Mengen gebildeten 1,4-Additionsprodukten 3-epi-GA<sub>1</sub> (8) [4] und GA<sub>1</sub> (7) entstand. Alle vier Hydroderivate sind dünnschichtchromatographisch an SiO<sub>2</sub> (Merck) bei 5maliger Entwicklung mit Benzol/Eisessig 8:2 v/v trennbar. Nach Säulenchromatographie und Umlösen aus Aceton/Ether/n-Hexan wurde kristallines 4 vom Schmp. 173–176°C und  $[\alpha]_D^{25} + 45,1$  erhalten. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4 tritt im Vergleich zu GA<sub>3</sub> (3) das Dublett des 5-Protons um 0,25δ (ppm) nach höherem Feld verschoben auf, was analog den Befunden beim 3-Epimerenpaar 7/8 [5] die Konfiguration an C-3 bestätigt. Ähnlich wie GA<sub>3</sub> (3) [3] ließ sich 4 mit MnO<sub>2</sub> (Attenburrow-Präparation) [6] zur Enonsäure 1 dehydrieren und wurde durch CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Methylierung in den Methyl ester 5 sowie durch Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin in die Diacetylverbindung 6 überführt. Bei Reduktion von 1 mit LiHAL(0-tert.butyl)<sub>3</sub> in THF/tert. Butanol 85:15 v/v (1,5 Stdn. bei 0°C) wurden 19% epi-GA<sub>3</sub> (4) und 18% GA<sub>1</sub> (7) gewonnen. Die Reduktion von 3-Dehydro-GA<sub>3</sub>-methyl ester (2) lieferte unter verschiedenen Bedingungen (vgl. Tab. 1) stets 3-epi-GA<sub>3</sub>-methyl ester (5) und 3-epi-GA<sub>1</sub>-methyl ester (9) [2] als isolierte Hauptprodukte, wobei jedoch in allen Fällen die schwierig zu trennenden 3β-konfigurierten Methyl ester chromatographisch nachweisbar waren.

#### Experimentelles

**NaBH<sub>4</sub>-Reduktion von 3-Dehydro-GA<sub>3</sub> (1):** 1 g 1 wurde in 50 ml CH<sub>3</sub>OH innerhalb 30 Min. portionsweise unter Rühren mit 1 g NaBH<sub>4</sub> versetzt. Nach Zugabe von 25 ml Aceton wurde der Ansatz mit 40 ml 1:10 verdünntem Eisessig auf pH 6 eingestellt, die Lösung im Vakuum weitgehend eingeeengt, der Rückstand mit 25 ml H<sub>2</sub>O versetzt und 25mal mit je 30 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrock-

net, im Vakuum eingedampft, der Rückstand viermal mit Benzol abdestilliert (800 mg) und an einem Gemisch von je 40 g SiO<sub>2</sub> (Woelm, neutral Akt. I) und Celite 545 chromatographiert (Fraktionen zu 20 ml). Elution mit Benzol/Ether 1:1 v/v lieferte in den Fraktionen 106–125 33 mg (3%) GA<sub>1</sub> (7) vom Schmp. 237–241°C (Aceton/Hexan),  $[\alpha]_D^{25} + 35,2^\circ$  ( $c = 0,341$ , C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH); Rf 0,35; in allen Eigenschaften identisch mit authent. 7 [5]. Die Fraktionen 126–148 ergaben 144 mg (14%) Mischkristalle von GA<sub>1</sub> (7) + GA<sub>3</sub> (3) (Rf 0,30) vom Schmp. 201–205°C (Aceton/Hexan). Die Fraktionen 149–193 enthielten 356 mg (35%) 3-epi-GA<sub>3</sub> (4) vom Schmp. 173–176°C (Aceton/Hexan/Ether) und  $[\alpha]_D^{25} + 45,1^\circ$  ( $c = 0,333$ ); Rf 0,28; IR(Nujol):  $\nu_{\max}$  908 ( $>C=CH_2$ ), 1712 (Carboxyl), 1750 ( $\gamma$ -Lacton) und 3390 cm<sup>-1</sup> (OH); MS (positive Ionisierung, T<sub>v</sub> 100°C): m/e 346 (M<sup>+</sup>), 328 (M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O), 310 (M<sup>+</sup> - 2H<sub>2</sub>O), 300 (328 - CO), 284. MS (negative Ionisierung, T<sub>v</sub> 105°C): m/e 346 (M<sup>-</sup>), 328 (M<sup>-</sup> - H<sub>2</sub>O), 302 (M<sup>-</sup> - CO<sub>2</sub>), 284. 60-MHz-NMR:  $\delta_{TMS}^{Aceton-D_6}$  1,28 (s, 18-H<sub>3</sub>), 2,71 (d, J 10 Hz, 6-H), 2,97 (d, J 10 Hz, 5-H), 4,43 (dd, J 2,5 Hz, J' 2 Hz, 3β-H), 4,95 und 5,31 (17-H<sub>2</sub>), 5,92 (dd, J, 9 Hz, J' 2 Hz, 2-H), 6,39 ppm (dd, J 9 Hz, J' 2 Hz, 1-H).

Die Fraktionen 194–240 lieferten 58 mg (6%) 3-epi-GA<sub>1</sub> (8) vom Schmp. 221–224°C (Aceton/Hexan) und  $[\alpha]_D^{25} + 29,4^\circ$  ( $c = 0,304$ ). Rf 0,24; in allen Eigenschaften identisch mit authent. 8 [5]. MS (positive Ionisierung, T<sub>v</sub> 110°C): m/e 348 (M<sup>+</sup>), 330 (M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O), 320 (M<sup>+</sup> - CO), 312 (M<sup>+</sup> - 2H<sub>2</sub>O), 302 (330 - CO), 290, 284. MS (negative Ionisierung, T<sub>v</sub> 125°C): m/e 347 (M<sup>-</sup> - 1), 346 (M<sup>-</sup> - 2), 330 (M<sup>-</sup> - H<sub>2</sub>O), 320 (M<sup>-</sup> - CO), 318 (M<sup>-</sup> - 2 - CO), 316, 302 (330 - CO), 284.

**MnO<sub>2</sub>-Oxydation von 4:** 58 mg 3-epi-GA<sub>3</sub> (4) wurden in 10 ml Aceton mit 600 mg MnO<sub>2</sub> (nach Attenburrow [6]) 7 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt, anschließend über eine G<sub>4</sub>-Fritte filtriert und die Lösung im Vakuum einrotiert. Chromatographie des an 100 mg Celite gebundenen Rohprodukts an 2 g SiO<sub>2</sub> (VEB Laborchemie Apolda) und Elution mit Benzol/Ether 1:1V/V (Fraktionen zu 1 ml) lieferte in den Fraktionen 11–33 33 mg (57%) 3-Dehydro-GA<sub>3</sub> (1). Aus Aceton/Hexan Nadeln vom Schmp. 208–211°C, in allen Eigenschaften identisch mit authent. 1 [3].

**3-epi-GA<sub>3</sub>-methyl ester (5):** 20 mg 4 wurden in 2 ml CH<sub>3</sub>OH mit etherischer CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lösung bis zur Gelbfärbung versetzt und im Vakuum einrotiert. Aus Aceton/Ether/Hexan 14,8 mg 5 [2] als Nadeln vom Schmp. 180–184°C (Zers.) und  $[\alpha]_D^{25} + 11,5^\circ$  ( $c = 0,493$ ). IR:  $\nu_{\max}$  902 ( $>C=CH_2$ ), 1174 und 1726 (Ester-carbonyl), 1764 ( $\gamma$ -Lacton), 3074 ( $>C=CH_2$ ) und 3510 cm<sup>-1</sup> (OH). MS (positive Ionisierung, T<sub>v</sub> 105°C): m/e 360 (M<sup>+</sup>), 342 (M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O), 328 (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>OH), 310 (328 - H<sub>2</sub>O), 297, 282. MS (negative Ionisierung, T<sub>v</sub> 120°C): 394 (376 + H<sub>2</sub>O), 392 (376 + O), 376 (M<sup>-</sup> + O), 360 (M<sup>-</sup>), 345 (M<sup>-</sup> - CH<sub>3</sub>), 328 (M<sup>-</sup> - CH<sub>3</sub>OH), 314, 299.

**Diacetylverbindung 6:** 95 mg 4 wurden in je 1,5 ml Pyridin und Acetanhydrid 12 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen, anschließend im Vakuum einrotiert und viermal mit Benzol abgedampft. Der Rückstand (105 mg) wurde an 200 mg Celite gebunden an 4,5 g SiO<sub>2</sub> chromatographiert (Fraktionen zu 2 ml). Elution mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester 98:2 v/v lieferte in den Fraktionen 134–205 60 mg (51%) 6. Aus Ether Nadeln vom Schmp. 245–250°C (Zers.) und  $[\alpha]_D^{25} + 53,3^\circ$  ( $c = 0,401$ ). IR:  $\nu_{\max}$  1182 (Ester-carbonyl), 1710 (Carboxyl), 1740 (Ester-carbonyl), 1784 ( $\gamma$ -Lacton) und 3262 cm<sup>-1</sup> (OH). MS (positive Ionisierung, T<sub>v</sub> 95°C): m/e 430 (M<sup>+</sup>), 388 (M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>CO), 370 (388 - H<sub>2</sub>O), 352 (370 - H<sub>2</sub>O), 342 (370 - CO), 326 (370 - CO<sub>2</sub>), 310 (352 -

Tabelle 1 Reduktion von 3-Dehydro-gibberellin-A<sub>3</sub>-methyl ester (2)

Reagens	Molverhältnis Subst.:Hydrid	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen		Isolierte Produkte <sup>2)</sup>	
			Temperatur in °C	Zeit in h	5 Ausbeute in %	9
NaBH <sub>4</sub>	1:1,08	Dioxan-H <sub>2</sub> O 5:1	15	4	17	12
LiBH <sub>4</sub>	1:1,25	absol. THF	0	0,5	—	~50
NaBH <sub>4</sub>	1:1,05	CH <sub>3</sub> OH	15	4	~10	~20
Zn(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1:1,50	absol. THF - Ether 1:20	18-20	24	24	25

<sup>2)</sup> 3-epi-GA<sub>1</sub>-methyl ester: Schmp. 182–184°C,  $[\alpha]_D^{25} + 34,7^\circ$ ; Lit. [4]: Schmp. 182–183°C,  $[\alpha]_D + 42^\circ$

CH<sub>2</sub>CO), 300, 292, 284. MS (negative Ionisierung, T<sub>v</sub> 120 °C): m/e 429 (M<sup>-</sup> - 1), 428 (M<sup>-</sup> - 2), 402 (M<sup>-</sup> - CO), 386 (M<sup>-</sup> - CO<sub>2</sub>), 342 (386 - CO<sub>2</sub>), 325, 313, 298.

#### Literatur

- [1] *Agnistikova, V. N.; Kobrina, N. S.; Kucherov, V. F.; Serebryakov, E. P.*: in Proceedings of the International Symposium „Biochemistry and Chemistry of Plant Growth Regulators“ (Herausgeber: K. Schreiber, H. R. Schütte und G. Sembdner), Halle 1974, S. 63
- [2] *Gurvich, I. A.; Kobrina, N. S.; Kucherov, V. F.*: Izvest. Akad. Nauk SSSR (Ser. Khim.) 8 (1969) 1805
- [3] *Kobrina, N. S.; Serebryakov, E. P.; Kucherov, V. F.; Adam, G.; Voigt, B.*: Tetrahedron [London] 29 (1973) 3425
- [4] *Cross, B. E.; Grove, J. F.; Morrison, A.*: J. chem. Soc. [London] 1961, 2498
- [5] *Adam, G.; Sung, T. V.*: Tetrahedron [London], im Druck
- [6] *Attenburrow, J.; Cameron, F. B.; Chapman, J. H.; Evans, R. M.; Herms, B. A.; Jansen, A. G. A.; Walker, T.*: J. chem. Soc. (London) 1952, 1094

*Brunhilde Voigt, Günter Adam*, Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin der Akademie der Wissenschaften der DDR, Halle/Saale, und *N. S. Kobrina und E. P. Serebryakov, N. D. Zelinsky*, Institut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau

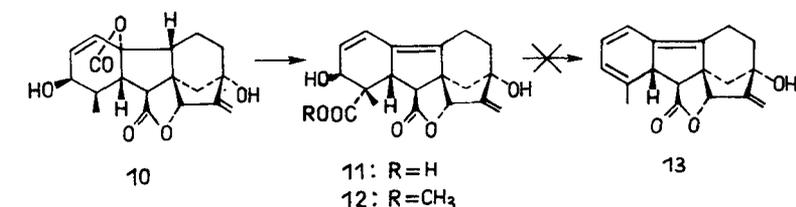
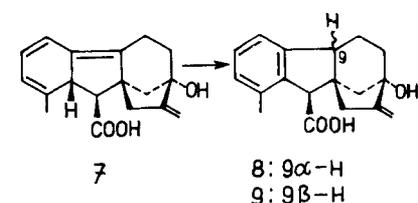
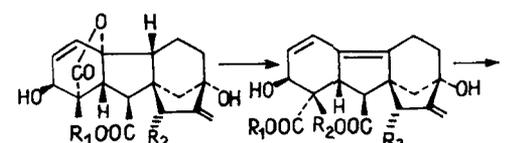
eingegangen am 21. Juni 1977

ZCM 5724

#### Gibberelline;<sup>1)</sup> Säurekatalysierte Hydrolyse von 15 $\alpha$ -Hydroxy-gibberellinsäure(7 $\rightarrow$ 15 $\alpha$ )-lacton

Nach Untersuchungen englischer Autoren [1]-[4] führt die säurekatalysierte Hydrolyse von Gibberellinsäure (GA<sub>3</sub>, 1) unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung zur Aromatisierung im A-Ring, wobei unter milden Reaktionsbedingungen über Gibberellensäure (4) [5] als Hauptprodukt Allogibberinsäure (8) neben wenig 9-epi-Allogibberinsäure (9) entsteht. Ein abweichendes Reaktionsverhalten fanden wir unter analogen Hydrolysebedingungen bei 15 $\alpha$ -Hydroxy-gibberellinsäure-(7 $\rightarrow$ 15 $\alpha$ )-lacton (10), das nach unseren früheren Untersuchungen [6] durch oxydative Lactonisierung von GA<sub>3</sub> (1) zugänglich ist. Umsetzung von 10 mit wäbr. 2 n HCl/Dioxan

<sup>1)</sup> LX. Mitteilung, LIX. Mitteilung s. vorstehenden Beitrag



(4:1 v/v, 80 Stdn., bei 20°C) lieferte nach Chromatographie des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> neben 40% unverändertem 10 die Monolactonsäure 11 vom Schmp. ab 230° (Zers., Aceton/Hexan) und  $[\alpha]_D^{25} + 17,0^\circ$  ( $c = 0,047$ ; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) als Hauptprodukt (23%); Kationen-MS (EA-Massenspektrograph, T<sub>v</sub> = 85°): m/e 344 (M<sup>+</sup>), 326 (M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O), 316 (M<sup>+</sup> - CO), 298 (M<sup>+</sup> - HCOOH), 282 (M<sup>+</sup> - HCOOH - H<sub>2</sub>O), 254 (M<sup>+</sup> - HCOOH - H<sub>2</sub>O - CO); Anionen-MS (T<sub>v</sub> = 90°): m/e 344 (M<sup>-</sup>), 300 (M<sup>-</sup> - CO<sub>2</sub>), 282 (M<sup>-</sup> - CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O). Methylierung von 11 mit Diazomethan führt zum amorphen Methyl ester 12 mit  $[\alpha]_D^{25} + 43,6^\circ$  ( $c = 0,094$ ) sowie M<sup>+</sup> und M<sup>-</sup> = 358 m/e. Das heteroannulare Diensystem in 11 und 12 wird durch UV-Absorption bei 258 nm ( $\epsilon = 10750$ ) bewiesen; in den IR-Spektren (KBr) treten Banden bei 1625 (Dien) und 1765 cm<sup>-1</sup> ( $\gamma$ -Lacton) auf. Das 60-MHz-NMR-Spektrum von 12 enthält ein 1-Protonensignal bei  $\delta_{TMS}^{Methanol-D_4} 5,31$  (d, J = 5 Hz), das dem 15 $\beta$ -H-Atom bei unverändertem 7  $\rightarrow$  15-Lactonring zugeordnet werden kann. Weitere strukturbeweisende Signale liegen bei  $\delta 1,42$  (s, 18-H<sub>3</sub>), 2,80 (d, 9 Hz, 6-H), 3,12 (d, 9 Hz, 5-H), 3,54 (s, Methyl ester-H<sub>3</sub>), 4,05 (d, J = 3,5 Hz, 3 $\alpha$ -H), 4,85, 5,18 (17-H<sub>2</sub>), 5,95 (dd, J = 9 Hz, J' = 3,5 Hz, 2-H) und 6,22 ppm (d, J = 9 Hz, 1-H).

Als Nebenprodukte der salzsauren Hydrolyse von 10 traten in geringer Menge zwei amorphe polarere Verbindungen auf, deren Trennung am besten durch präparative Papierchromatographie (Whatman No. 1) bei Entwicklung mit n-Butanol/0,3 n wäbr. Ammoniak 3:1 v/v gelang. Eine dieser beiden amorphen Verbindungen zeigte keine UV-Absorption und erwies sich als Monolactonsäure 2, deren Struktur durch Überführung in den bekannten [7] Methyl ester 3 (M<sup>+</sup> = 376 m/e) gesichert wurde. Dem zweiten Nebenprodukt mit UV-Absorption für heteroanularem Dien bei 258 nm ( $\epsilon = 10000$ ) kommt die Struktur der Diarbonsäure 5 zu, deren Behandlung mit Diazomethan den Dimethyl ester 6 mit M<sup>+</sup> = 390 m/e (VARIAN CH-5-Gerät, Feldionisierung) lieferte. Ring-A-aromatische Reaktionsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zu GA<sub>3</sub> (1) [1]-[4] ist somit die salzsaure Hydrolyse des Dilactons 10 unter analogen Reaktionsbedingungen nicht mit einer decarboxylierenden Aromatisierung verbunden, sondern führt unter bevorzugter Öffnung des Ring A-anelierten  $\gamma$ -Lactonrings zur Dienmonolactonsäure 11 als Hauptprodukt. Nach Pryce [5] verläuft die Aromatisierung von 1 über Gibberellensäure (4) und ein daran entstehendes instabiles Trien der Struktur 7. Wie Betrachtungen am Dreiding-Modell zeigen, liegt in 7 der Ring C nahezu in Sesselkonformation vor. Dagegen verursacht der 7  $\rightarrow$  15 $\alpha$ -Lactonring in dem entsprechenden Trienanalogue 13 die Ausbildung einer thermodynamisch ungünstigen „envelope“-Konformation des C-Ringes mit „eclipsed“-Anordnung der 11- und 12ständigen H-Atome, was eine Erklärung für die ausbleibende Weiterreaktion des Dienlactons zu 13 bzw. entsprechenden Aromatisierungsprodukten liefert. Die Synthese eines im Ring A aromatischen 7  $\rightarrow$  15-Lactons auf photochemischem Wege wurde kürzlich beschrieben [8].

#### Literatur

- [1] *Cross, B. E.*: J. chem. Soc. [London] 1954, 4670
- [2] *Grove, J. F.; Mulholland, T. P. C.*: J. chem. Soc. [London] 1960, 3007
- [3] *Moffat, J. S.*: J. chem. Soc. [London] 1960, 3045
- [4] *Pryce, R. J.*: Tetrahedron [London] 12 (1973) 507
- [5] *Pryce, R. J.*: J. chem. Soc. [London] 1974, 1179
- [6] *Kobrina, N. S.; Serebryakov, E. P.; Kucherov, V. F.; Adam, G.; Voigt, B.*: Tetrahedron [London] 29 (1973) 3425
- [7] *Serebryakov, E. P.; Kucherov, V. F.*: Tetrahedron [London] 32 (1976) 2599