

УДК 547.7:547.9

ГИББЕРЕЛЛИНЫ

Н. Я. Григорьева и В. Ф. Кучеров

ОГЛАВЛЕНИЕ

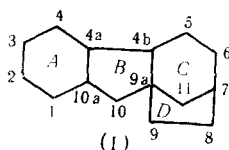
I. Гиббереллины — природные фитогормоны	2044
II. Строение и химические особенности гиббереллинов	2047
III. Биогенез гиббереллинов и их место в ряду других природных полициклических соединений	2058
IV. Подходы к выяснению механизма действия гиббереллинов на высшие растения	2064

Предлагаемый обзор посвящен гиббереллинам — новому классу природных соединений, все возрастающий интерес к которым обусловлен их высокой фитогормональной физиологической активностью.

Предметом настоящей статьи являются химический и биохимический аспекты проблемы гиббереллинов. Детальный анализ разнообразных физиологических изменений, наблюдаемых у высших растений под влиянием гиббереллинов, читатель может найти в ряде работ, появившихся в советской научной литературе¹⁻⁸.

I. Гиббереллины — природные фитогормоны

Гиббереллины, тетрациклические карбоновые кислоты, структурной основой которых является углеводород гиббан (I), были открыты японскими учеными при выяснении причин возникновения болезни риса «баканэ» («болезнь дурных побегов»):



Еще в 1898 г. Хори⁹ установил, что типичный для «баканэ» гипертрофированный рост вегетативных органов саженцев риса вызывается грибом, конидиальная стадия которого была позднее вызвана *Fusarium moniliforme* Sheld., а сумчатая — *Gibberella fujikuroi* Saw. В 1926 г. Куросава показал¹⁰, что подобный физиологический эффект наблюдается при обработке саженцев культуральной жидкостью грибка, не содержащей мицелия, а в 1938 г. Ябута и Сумики¹¹ выделили в кристаллическом виде активные начала культуральной жидкости *Gibberella f.*, которые они называли гиббереллином А и гиббереллином В.

В последующие годы японские биохимики интенсивно изучали химическое строение и физиологические свойства выделенных препаратов.

Однако только в пятидесятых годах их работы стали известны за пределами Японии и дали толчок развитию исследований в области гиббереллинов в других странах.

Первым успехом этих исследований явилась разработка методов хроматографической очистки сырого препарата гиббереллина, позволивших Кёртису и Кроссу¹², а также Стодола¹³ выделить индивидуальное вещество с высокой физиологической активностью, которое было названо гиббереллиновой кислотой (ГК) или гиббереллином A_3 (GA_3). Разработанные на базе исследований Кросса и Стодола методики ферментации и выделения легли в основу промышленного метода производства ГК и сделали ее доступным веществом^{14,15}. Несколько позднее из сырого препарата гиббереллина были выделены еще два индивидуальных физиологически активных вещества: гиббереллины A_1 ¹⁶⁻¹⁸ и A_2 ¹⁷⁻¹⁹ (GA_1 и GA_2)*, а из культуральной жидкости новых штаммов *Gibberella f.* гиббереллины A_4 (GA_4)¹⁹⁻²¹, A_7 (GA_7)²², A_9 (GA_9)²² и A_{10} (GA_{10})²³ (см. табл. 1).

Первоначальное отнесение всех этих новых веществ к группе гиббереллинов основывалось на общности их природного источника и близости спектра их физиологического воздействия на высшие растения. Многочисленные исследования, опубликованные в пятидесятых годах, показали, что гиббереллины способны активно вмешиваться почти во все процессы роста и развития растений. Так, обработка гиббереллинами прерывает спячку семян и стимулирует их прорастание, ускоряет рост саженцев, «излечивает» карликовую форму роста карликовых мутантов высших растений. Последним свойством не обладает ни один из известных химических препаратов. Чрезвычайно характерной и специфичной является также способность гиббереллинов влиять на фотопериодическую реакцию цветковых растений (растения длинного дня цветут в условиях короткого дня после обработки гиббереллинами) и их способность заменять воздействие низких температур (растения, нуждающиеся в яровизации, нормально цветут и плодоносят без яровизации после обработки гиббереллинами).

Обобщение экспериментальных данных по физиологической активности гиббереллинов привело Чайлахяна^{2,24} и, независимо, Брайна^{25,26} к гипотезе о фитогормональной природе гиббереллинов. Согласно этой гипотезе, высшие растения способны вырабатывать вещества, близкие по свойствам гиббереллинам грибкового происхождения. Эти вещества (эндогенные гиббереллины) играют важную роль в регуляции нормального роста и развития растений, и недостаток их в растительном организме ответствен за появление мутантов с карликовой формой роста, а также за неспособность растений, нуждающихся в яровизации или длинном дне, нормально развиваться в отсутствие соответствующих внешних условий.

Убедительным подтверждением этой гипотезы явились исследования последних лет, показавшие, что экстракты надземных частей высших растений обладают гиббереллиноподобной физиологической активностью, а присутствующие в них вещества при хроматографировании на бумаге практически неотличимы от грибковых гиббереллинов^{4,27,28}. Хроматогра-

* Нумерация первых трех гиббереллинов определяется порядком их выхода из колонны в условиях хроматографии на смеси целит 545: норит А (1:1). Нумерация других гиббереллинов (см. ниже) определялась последовательностью их выделения из природных источников.

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства C₁₉—гиббереллинов

Название	Структурная формула	Т. пл., °C	$[\alpha]_D^*$ (°C)	Т. пл. метилового эфира, °C	$[\alpha]_D$, (°C) метилового эфира	K ₁ (25)° ₃₃	Ссылки на литературу
Гиббереллин A ₁		255	+36 (20)	234	+46 (20)	3,97	16
Гиббереллин A ₂		235 255**	+11,7 (20)	190	+25 (26)	4,09	16,18,19
Гиббереллин A ₃ (гиббереллиновая к-та)		233	+92 (20)	209	+75 (20)	4,21	12,16
Гиббереллин A ₄		216 255**	-3 (20)	175	0±3 (20)	4,21	21
Гиббереллин A ₅		260	-77 (22)	191	—	4,09	30
Гиббереллин A ₆		296	-20 (26)	136	—	4,03	35
Гиббереллин A ₇		169 202**	+20 (24)	152 168**	+33 (23)	4,11	22
Гиббереллин A ₈		210	+13 (23)	221 231**	+14,8 (23)	4,04	35
Гиббереллин A ₉		208	-22 (22)	136	-15 (17)	4,26	22
Гиббереллин A ₁₀		245	+3	157	—	—	23

* Измерены в этаноле для GA₁, GA₃, GA₇ и GA₉ и в метаноле для GA₂, GA₅, GA₆ и GA₈.

** Полиморфные модификации

фирование подобных экстрактов на смеси целита 545 и норита А позволило выделить, наряду с известным ГА₁²⁹⁻³², ГА₃^{34, 35}, ГА₄ и ГА₇²³, три новых индивидуальных вещества: гиббереллины А₅ (ГА₅)^{30,34}, А₆ (ГА₆)³⁵ и А₈ (ГА₈)³⁵ (см. табл. 1), физиологическая активность которых близка к активности грибковых гиббереллинов*.

II. Строение и химические особенности гиббереллинов

Параллельно с работами по выделению новых гиббереллинов и изучению спектра их физиологической активности широким фронтом велось исследование химического строения выделенных соединений. Оно было начато группой японских химиков во главе с Сумики⁴¹⁻⁴⁶, разработавшей методы деградации гиббереллинов. Однако вплоть до 1955 г. эти исследователи работали с препаратом гиббереллина А, оказавшимся впоследствии смесью ГА₁, ГА₂ и ГА₃, поэтому характеристики полученных ими продуктов деградации, а также ряд выводов о их структуре нуждались в проверке. Эта задача была выполнена группой английских химиков во главе с Кроссом, Гровом и Мак Милланом, в результате работ которых было установлено общепризнанное в настоящее время строение гиббереллинов и выяснены особенности химических превращений этого нового класса природных соединений.

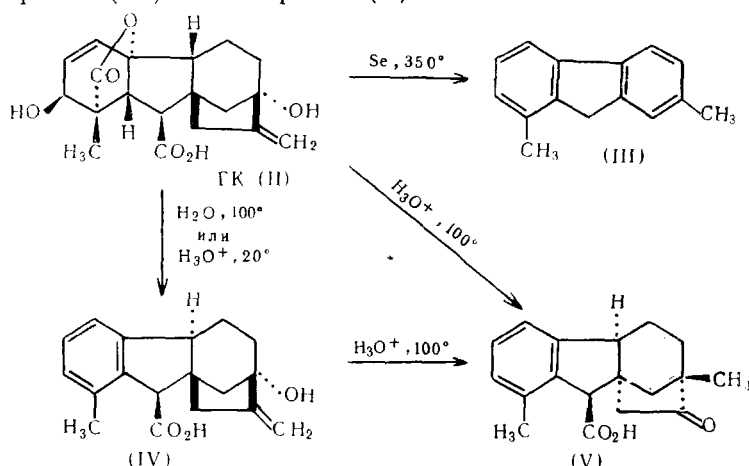
Ключевым веществом в исследованиях, посвященных установлению строения гиббереллинов, была достаточно доступная ГК**. В связи с этим необходимо подробно остановиться на методах определения строения ГК, тем более, что расшифровка структуры этого сложного и весьма лабильного вещества может служить хорошей иллюстрацией огромных возможностей современной органической химии и плодотворности сочетания химических и физико-химических методов в изучении природных продуктов.

На основании результатов элементарного и функционального анализа, определения молекулярного веса и данных УФ и ИК спектроскопии было установлено, что ГК имеет брутто-формулу C₁₉H₂₂O₆ и является тетрациклической двунепредельной диоксилактоно-кислотой, содержащей метильную и конечную метиленовую группы⁴⁸. Было показано, что дегидрирование ГК с селеном при 350°⁴⁹ приводит к 1,7-диметилфлуорену (III), что свидетельствует о присутствии диметилфлуоренового ядра в ее молекуле. Следующие этапы работы были связаны с выяснением

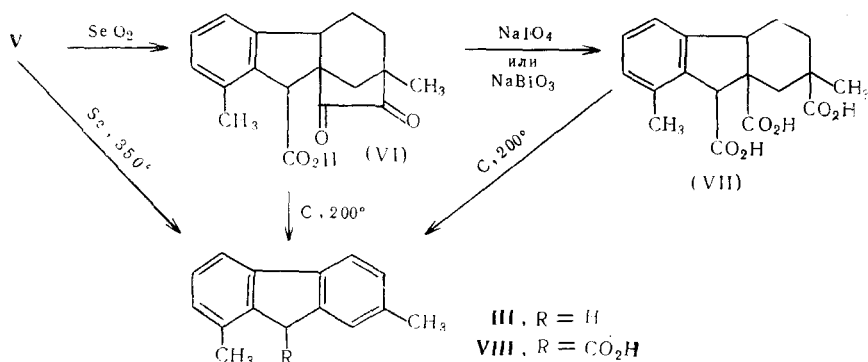
* Следует отметить, что из тканей высших растений, наряду с гиббереллинами, хроматографически были выделены также более полярные, чем гиббереллины, вещества, обладающие гиббереллиноподобной физиологической активностью³⁶⁻⁴⁰. Первоначальные предположения о том, что подобные вещества являются пептидными комплексами³⁶ или глюкозидами³⁷ известных гиббереллинов, нашло подтверждение в работе Зембднера и сотрудников³⁸. Они показали, что высокополярное нейтральное вещество, выделенное ими из семян фасоли, в условиях кислого гидролиза превращается в физиологически активную органическую кислоту, сравнимую по полярности с известными гиббереллинами. Помимо этой кислоты, в гидролизате были обнаружены по крайней мере два вещества, относящихся к углеводам, и три вещества пептидного характера. Подобные результаты были получены Зембднером и Шрайбером⁴⁰ при изучении гиббереллинов семян табака, а также Максимовым и сотрудниками при изучении гиббереллинов кормовой капусты³⁶.

** При ферментации *Gibberella f.* из 1 л культуральной жидкости выделяют до 1 г ГК⁴⁷, 12 мг ГА₁¹⁶, 0,3 мг ГА₄²¹, 25 мг ГА₇²² и 3—4 мг ГА₉²². Экстракцией 1 кг семян *Phaseolus multiflorus* выделяют 2 мг ГА₁²³, 1 мг ГА₃³⁰, 8 мг ГА₆³⁵ и 16 мг ГА₈³⁵.

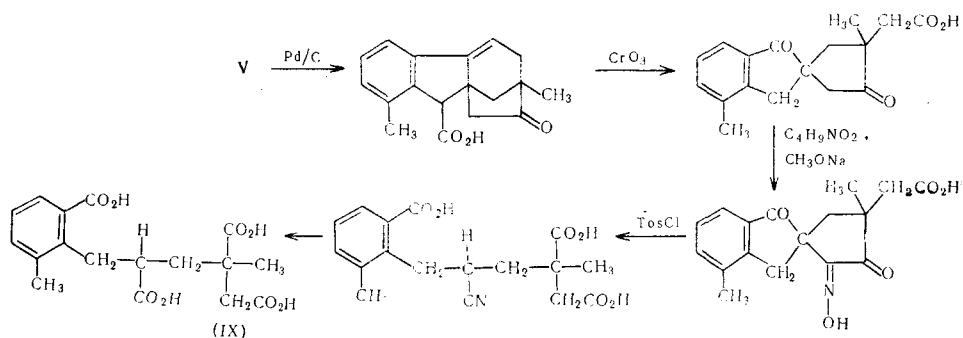
строения двух главных продуктов деградации ГК в кислых условиях — аллогибберовой (IV) и гибберовой (V) кислот:



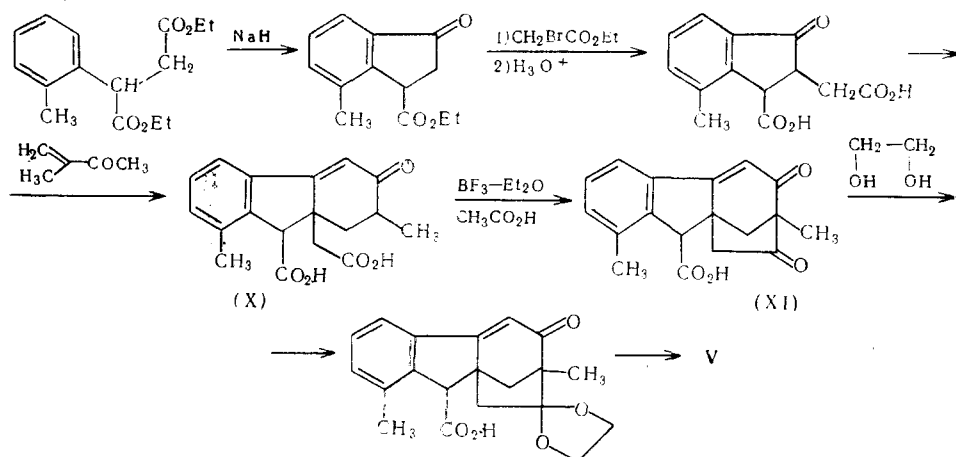
Аналитические и спектральные данные указывали на то, что гибберовая кислота (V) представляет собой тетрациклическую диметилзамещенную кетокислоту, брутто-формулы $C_{18}H_{20}O_3$, в скелете которой имеются ароматическое и цикlopentanовое кольцо, несущие карбонильную группу. Окисление гибберовой кислоты двуокисью селена приводит к гиббердионовой кислоте (VI), легко превращающейся при действии периодата или висмутата натрия в трикарбоновую кислоту (VII). Дегидрирование последней, так же как и дегидрирование самой гибберовой кислоты с селеном при 350°, приводит к 1,7-диметилфлуорену (III).



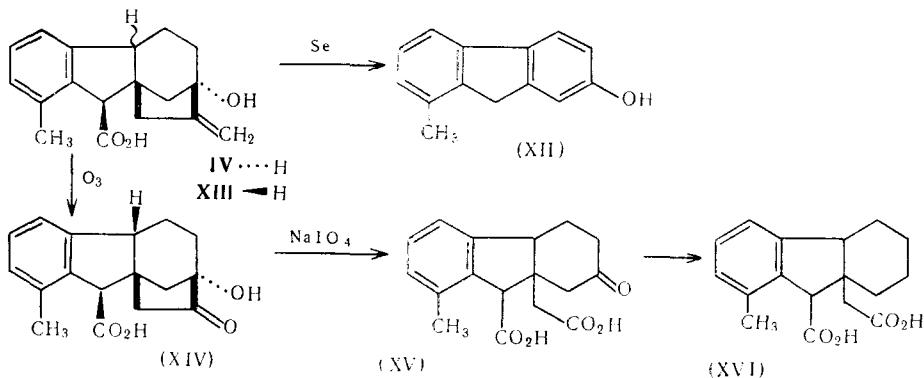
Полученные результаты позволили заключить, что дегидрирование гибберовой кислоты с селеном протекает без перегруппировки скелета и сопровождается отрывом $-CH_2-CO-$ мостика, соединенного с флуореновым ядром по двум четвертичным С-атомам. Эти данные, в совокупности с фактом образования 1,7-диметилфлуоренкарбоновой-9 кислоты (VIII) при дегидрировании метилового эфира гиббердионовой кислоты, позволили приписать гибберовой кислоте формулу (V) ^{48, 50}. Правильность ее была подтверждена ⁵¹ окислительной деградацией по приведенной ниже схеме до тетракарбоновой кислоты (IX), полученной встречным синтезом ⁵²:



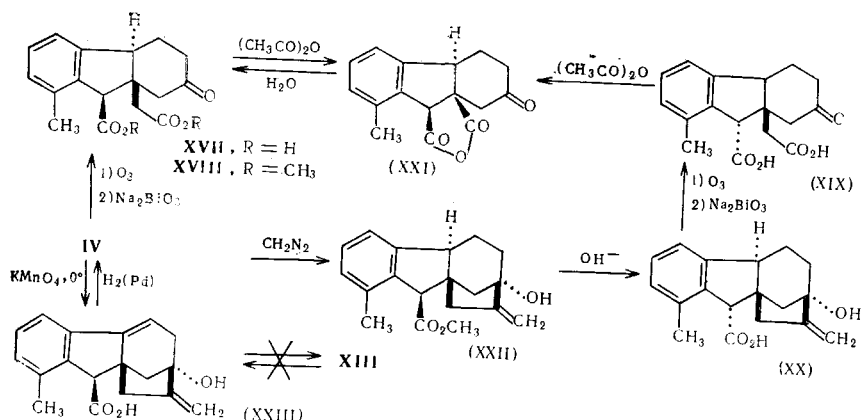
Завершением работ по установлению строения гибберовой кислоты явился ее синтез, осуществленный в 1960 г. Левенталем⁵³ по приведенной ниже схеме. Наиболее интересным моментом этого синтеза явилась циклизация ($X \rightarrow XI$) в уксусной кислоте в присутствии эфира трехфтористого бора, позволявшая получить тетрациклическую дикетокислоту (XI) с выходом $\sim 80\%$.



Другой продукт деградации ГК — аллогибберовая кислота (IV) является тетрациклической карбоновой кислотой, содержащей ароматическое кольцо, третичную гидроксильную группу и конечную метиленовую группу, находящуюся при пятичленном кольце^{48, 50}. Поскольку дегидрирование аллогибберовой кислоты с селеном приводит к I-метилфлуорену-7 (XII)⁵⁴, а при нагревании ее с разбавленными кислотами образуется гибберовая кислота (V), аллогибберовой кислоте была приписана формула (IV), подтвержденная затем окислительной деградацией по следующей схеме⁵²:



Как видно из схемы, озонирование эпиаллогибберовой кислоты (XIII) [эпимер (IV) по атому водорода при C_{4b}] приводит к норкетону (XIV), легко расщепляющемуся в соответствии с его α -кетольной структурой, при действии висмутата или периодата натрия. Восстановление полученной при этом кетодикарбоновой кислоты (XV) по методу Кижнера приводит к кислоте (XVI), строение которой было подтверждено встречным синтезом^{55, 56}. Изучение стереохимии превращений продуктов окислительной деградации аллогибберовой кислоты позволило установить ее относительную конфигурацию⁵⁷. Решение этой проблемы складывалось из выяснения конфигурации карбоксильной группы при C_{10} относительно этиленового мостика при C_7-C_{9a} , а также стереохимии сочленения колец *B* и *C*. Первая часть задачи была решена при изучении ангидридации эпимерных по C_{10} дикарбоновых кислот (XVII) и (XIX), полученных при окислительной деградации аллогибберовой кислоты (IV) и ее C_{10} -эпимера (XX):



При нагревании с уксусным ангидридом обе изомерные кислоты дают один и тот же *цис*-ангидрид (XXI), омыление которого водой приводит только к *цис*-кислоте (XVII). Поскольку эта кислота оказалась тождественной продукту деградации аллогибберовой кислоты (IV), был сделан вполне надежный вывод о *цис*-расположении в последней карбоксильной группы при C_{10} и этиленового моста.

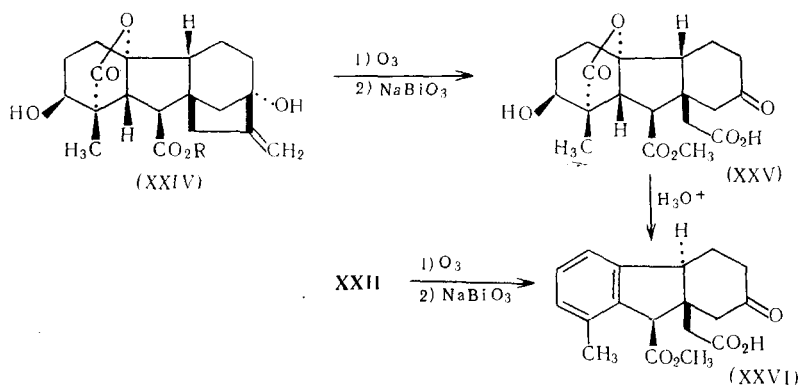
Стереохимия сочленения колец *B* и *C* была установлена при изучении стереохимии гидрирования дегидроаллогибберовой кислоты (XXIII), образующейся при обработке аллогибберовой кислоты (IV) водным раствором перманганата калия при 0° . Хорошо известно, что присоединение водорода при каталитическом гидрировании двойной связи протекает с наименее затрудненной стороны молекулы. Поэтому образование аллогибберовой кислоты (IV), не загрязненной эпиаллогибберовой кислотой (XIII), при каталитическом гидрировании кислоты (XXIII) позволило сделать вывод о *транс*-ориентации H-атома при C_{4b} относительно этиленового моста и относительно карбоксильной группы при C_{10} .

Аналогичные превращения в ряду гибберовой кислоты (V) показали, что карбоксильная группа в ней *транс*-ориентирована относительно этиленового моста, а сочленение колец *B/C* имеет *цис*-конфигурацию²¹.

Рассмотренные химические превращения еще не давали возможности установить абсолютную конфигурацию гибберовой и аллогибберовой кислот. Для решения этого вопроса был привлечен метод дисперсии оптического вращения. С его помощью Клейн^{21, 59} и, независимо от него,

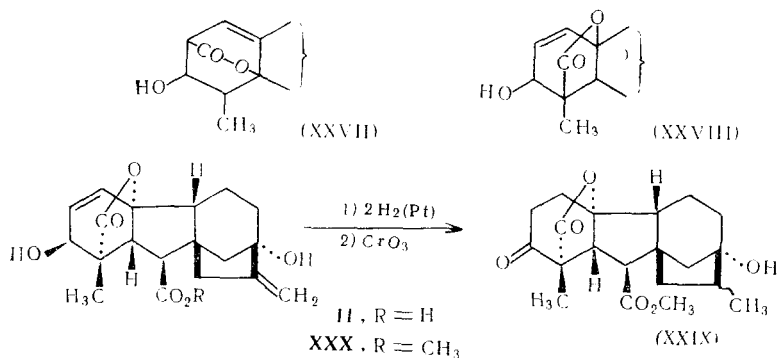
Сторк и Ньюман⁵⁸ показали, что гибберовая кислота имеет (7-*R*, 9а-*R*, 10-*R*)-, а аллогибберовая кислота (7-*S*, 9а-*S*, 10-*R*)-конфигурацию. Этот метод не позволил, однако, надежно определить абсолютную конфигурацию асимметрического центра C_{4b} , так как оказалось, что кривые дисперсии оптического вращения эпимерных по C_{4b} соединений рассматриваемого ряда практически тождественны⁵⁹. Решение вопроса было получено при применении метода кругового дихроизма, с помощью которого была установлена (4b-*S*)-абсолютная конфигурация обеих кислот⁶⁰.

Выяснение строения гибберовой и аллогибберовой кислот позволило сделать следующий шаг в доказательстве строения гибберелловой кислоты — выдвинуть гипотезу о тождественности структуры колец *B*, *C*, и *D* в аллогибберовой и гибберелловой кислотах⁶¹. Подтверждение этого было получено при изучении окислительной деградации метилового эфира ГА₁ (XXIV, $R = CH_3$) — дигидропроизводного метилового эфира ГК. Озонирование XXIV и последующая обработка полученного поркетона висмутатом Na приводит к эфиру (XXV). Последний превращается при обработке минеральной кислотой в эфир (XXVI) — продукт окислительной деградации метилового эфира аллогибберовой кислоты (XXII)^{61, 62}:



Вывод о тождественности абсолютной конфигурации колец *B*, *C*, и *D* в аллогибберовой и гибберелловой кислотах, сделанный в той же работе на основании данных дисперсии оптического вращения, оказался, однако, неточным (ср. выше). Применение метода кругового дихроизма⁶⁰ показало, что абсолютные конфигурации центров C_7 , C_9 и C_{10} в этих кислотах тождественны, а центра C_{4b} — противоположны, т. е. система колец *B*, *C* и *D* в ГК имеет (4b-*R*, 7-*S*, 9а-*S*, 10-*R*)-абсолютную конфигурацию.

Наиболее сложным моментом в определении строения ГК явилось выяснение строения кольца *A*, для которого в 1958 г. японские химики предложили частичную формулу (XXVII)⁶³, а английские — формулу (XXVIII)⁶⁴:



Многочисленные превращения ГК, осуществленные обеими группами исследователей, показали, что более вероятна формула (XXVIII). Окончательный выбор в ее пользу был, однако, сделан только после привлечения к решению этого вопроса метода ЯМР^{65, 66}, показавшего, что ГК содержит Н-атом при C_{10a} и четыре винильных протона. Позднее формула (XXVIII) была подтверждена и рентгеноструктурным анализом^{60, 67}.

Много затруднений возникло в процессе доказательства конфигурации кольца А гибберелловой кислоты. В 1959 г. Кросс и сотрудники⁶⁸ предложили для ГК формулу (II), в которой гидроксилу при C₂, легко эпимеризующемуся под влиянием 0,01 N раствора щелочи, была приписана аксиальная β-конфигурация, а сочленению колец А/В — так называемая *транс*-неприродная* (4α-α, 10α-β)-конфигурация. Правильность этой формулы была подтверждена методом ядерного магнитного резонанса, с помощью которого было показано *транс*-сочленение колец А/В в гибберелловой кислоте. Выяснилось также, что кетон (XXIX), полученный гидрированием метилового эфира ГК (XXX) и последующим окислением ОН-группы при C₂, обладает (—)-эффектом Коттона. Это обстоятельство позволило, на основании правила октантов, сделать вывод о β-конфигурации Н-атома при C_{10a}.

В 1960 г. к обсуждению стереохимии кольца А гибберелловой кислоты было привлечено лактонное правило Гудзона — Клейна⁶⁹, позволяющее судить о конфигурации лактонных колец на основании изменения знака молекулярного вращения, сопровождающего раскрытие этого кольца. Сторк и Ньюман⁷⁰ сопоставили изменения молекулярного вращения, наблюдаемые при раскрытии стероидных лактонов с α-конфигурацией лактонного цикла, с одной стороны, и гибберелловой кислоты — с другой, и пришли к выводу об α-ориентации лактонного цикла в ГК. Несколько позднее Валли с сотрудниками⁷¹ исследовали закономерности в изменении молекулярного вращения лактонов дитерпенового ряда с α- и β-конфигурацией лактонного цикла и, перенеся полученные результаты на систему ГК, пришли к выводу о том, что в кольце А ГК присутствует β-ориентированный лактонный цикл. Однако такой подход нельзя считать достаточно обоснованным, так как в обоих случаях для сравнения брали соединения с «природным» т. е. обратным гиббереллиновому сочленением колец А/В. Однозначного решения вопроса не дали и другие химические работы 1960—1962 гг., хотя детальное исследование стереохимии кольца А, осуществленное Гровом и сотрудниками⁷², позволило получить веские аргументы в пользу формулы (II). Окончательное подтверждение ее было получено методом рентгеноструктурного анализа⁶⁰, обнаружившего α-ориентированный лактонный цикл в ГК.

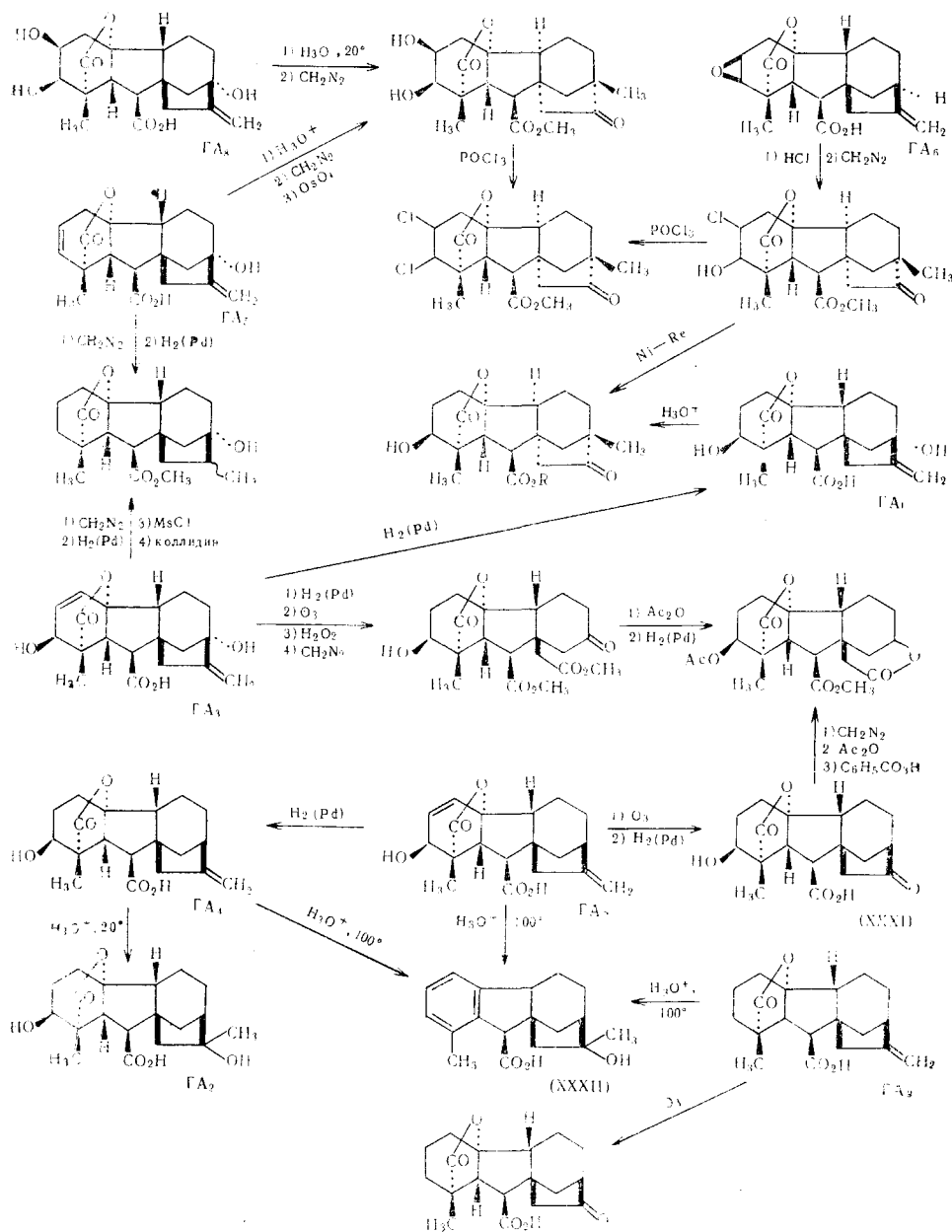
Таким образом, строение гибберелловой кислоты теперь надежно доказано. Оно выражается формулой (II), в полном согласии с которой находятся и данные, полученные при изучении путей ее биосинтеза.

Строение других гиббереллинов** было установлено путем сведения их к производным и продуктам деградации ГК^{19, 21, 22, 30, 35}. Оказалось,

* Название связано с тем, что большая часть природных терпенов и стероидов обладает антиподным сочленением колец А/В.

** Когда эта статья готовилась к печати, Кросс и Нортон¹⁰⁸ выделили из культуральной жидкости *Gibberella f.* группу C₂₀-ди- и трикарбоновых кислот, являющихся биогенетическими предшественниками гиббереллинов. Они предложили называть эти соединения C₂₀-гиббереллинами. Подробнее об этих соединениях см. стр. 2062. Эти же авторы сообщили^{23, 108} о выделении нового C₁₉-гиббереллина, гиббереллина А₁₁; однако данных о его строении и физико-химических свойствах пока не опубликовали.

что одна группа гиббереллинов (GA_1 , GA_5 , GA_6 , GA_8) отличается от ГК лишь некоторыми модификациями кольца А. При обработке горячими растворами минеральных кислот гиббереллины этой группы превращаются в гибберовую кислоту (V). Гиббереллины другой группы (GA_2 , GA_4 , GA_7 и GA_9) отличаются от ГК более значительно. Они не содержат OH -группы при C_7 и благодаря этому образуют при озонировании норкетоны [например XXXI], не способные расщепляться ни висмутатом, ни периодатом натрия. При действии горячих растворов минеральных кислот гиббереллины этой группы дают ароматические кислоты [например,

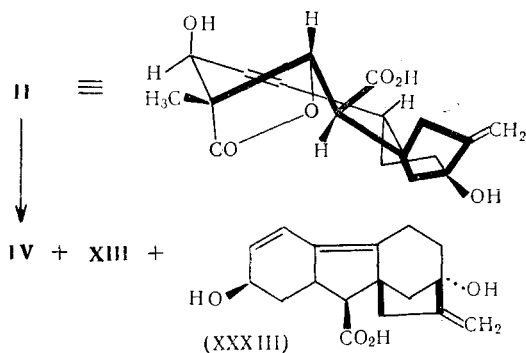


XXXII]; при этом единственным изменением, происходящим в системе колец C и D, является гидратация конечной метиленовой группы.

Химические превращения, позволившие доказать строение известных в настоящее время C₁₉-гиббереллинов, схематически показаны на стр. 2053.

В процессе доказательства строения гиббереллинов был обнаружен ряд химических превращений, характерных для этих полициклических соединений. Рассмотрим подробнее наиболее интересные из них.

1. Как упоминалось выше, гиббереллины являются чрезвычайно лабильными соединениями, изменяющимися в водных растворах уже при комнатной температуре. При этом наиболее реакционноспособными центрами их молекул являются лактонный цикл, гидроксильная группа при C₂ и атом водорода при C_{4b}. Раскрытие лактонного кольца, сопровождающееся образованием полиеновых и частично ароматизованных соединений, особенно легко протекает у гиббереллинов, содержащих двойную связь в кольце A (ГА₃, ГА₇). В водных растворах оно наблюдается уже при комнатной температуре. При повышенных температурах процесс осложняется эпитермизацией Н-атома при C_{4b} и главными продуктами реакции являются аллогибберовая (IV), эпиталлогибберовая (XIII) и гибберелленовая (XXXIII) кислоты:

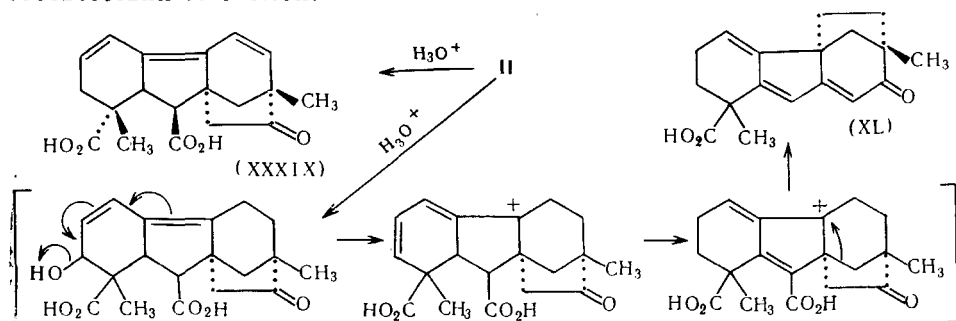


Легкость образования кислот (IV) и (XXXIII) обусловлена стереохимией молекулы гиббереллинов. По данным рентгеноструктурного анализа⁶⁰, кольцо C гиббереллинов обладает ваннообразной конформацией, благодаря которой существует значительное взаимодействие пространственно сближенных аксиального Н-атома при C_{4b} с карбоксильной группой при C₁₀ и этиленовым мостом. Поэтому процессы эпитермизации и дегидрирования по C_{4b}, снимающие это взаимодействие, оказываются энергетически выгодными. Неустойчивость лактонного кольца гиббереллинов А₃ и А₇ также обусловлена стерическими причинами: аллильная лактонная группировка, образованная с участием четвертичного C_{4a}-атома, значительно напряжена и вследствие этого легко раскрывается под влиянием даже таких слабых кислот, как сами гиббереллины. Лабильность лактонного кольца гиббереллинов вносит ряд существенных ограничений в химию этих соединений. Так, например, оказывается невозможным переход от соединений ряда гибберелловой кислоты к соответствующим 7-дезоксисоединениям с помощью цинка и уксусного ангидрида. Как показал Мак Миллан и сотрудники⁷³, в этих условиях идет образование ацетильного производного (XXXIV), протекающее, вероятно, по такому механизму:

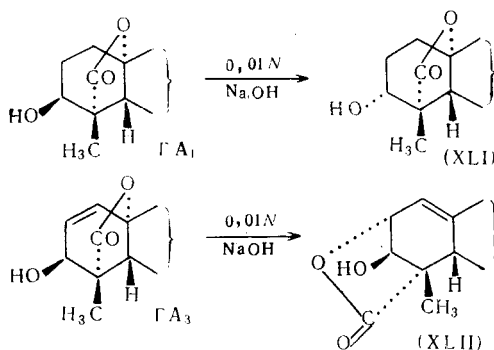
→XXXV, XXXVIII→XXXVII). Низкий выход в этой реакции объясняется стерическими причинами: при превращении XXXVIII в XXXVII (в отличие от превращения XXIV в XXXV) креслообразное кольцо C становится ваннообразным.

Интересно отметить, что у гиббереллинов, не содержащих OH-группу при C₇, подобной перегруппировки не наблюдается. В рассматриваемых условиях эти соединения претерпевают лишь гидратацию конечной метиленовой группы (ср. стр. 2053).

При обработке гиббереллинов с ненасыщенным кольцом A (GA₃, GA₇) спиртовым раствором серной кислоты также имеет место перегруппировка углеродного скелета. Однако, в отличие от реакции в водной среде, действие спиртового раствора H₂SO₄ на эти гиббереллины не сопровождается ароматизацией кольца A, и главными продуктами реакции являются кислоты (XXXIX) и (XL)*. Для образования XXXIX предложен механизм, включающий однократную, а для образования XL — механизм, включающий двукратную перегруппировку Вагнера — Меервейна⁸¹, в соответствии со схемой:



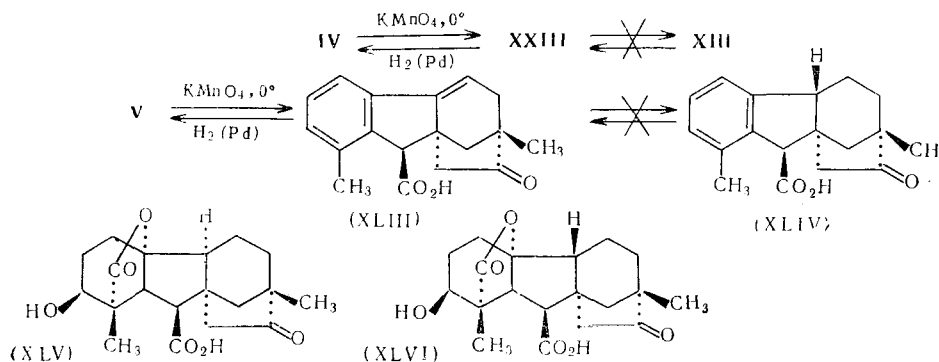
4. В слабощелочных условиях наиболее «уязвимым» местом гиббереллинов также является кольцо A. Обработка гиббереллинов с насыщенным кольцом A (например, GA₁) 0,01 N раствором NaOH сопровождается эпимеризацией гидроксильной группы при C₂ и приводит к лактону (XLI). В аналогичных условиях гиббереллины с ненасыщенным кольцом A (GA₃ и GA₇) претерпевают аллильную перегруппировку⁸² и дают лактоны типа (XLII), содержащие, как и исходные гиббереллины, β-OH-группу при C₂**:



* Следует отметить, что с образованием XXXIX и XL связано появление темно-красного окрашивания, сопровождающегося голубой флуоресценцией, которое наблюдается при обработке GA₃ и GA₇ спиртовыми растворами серной кислоты.

** Следует отметить, что эпимеризация при C₂ и превращение II в XLII связаны с полной потерей физиологической активности.

5. Сложная стереохимия гиббереллинов позволяет ожидать у них разнообразных взаимодействий несвязанных групп. Данных о таких взаимодействиях пока, правда, очень немного. Примером здесь может служить различная реакционная способность эпимерных по C_{4b} соединений, наиболее подробно изученная у продуктов деградации ГК, содержащих ароматическое кольцо А.



Так, было установлено, что аллогибберовая (IV) и гибберовая (V) кислоты, у которых Н-атомы при C_{4b} имеют *транс*-ориентацию относительно карбоксильной группы при C_{10} , легко дегидрируются под влиянием KMnO_4 и уже при 0° дают соответствующие дегидрокислоты (XXIII) и (XLIII). В противоположность этому эпимерные кислоты (XIII) и (XLIV), в которых Н-атом при C_{4b} имеет *цис*-ориентацию относительно карбоксильной группы при C_{10} , устойчивы к действию KMnO_4 при 0° и не образуются при гидрировании дегидрокислот (XXIII) и (XLIII).

Взаимодействие карбоксильной группы при C_{10} и *цис*-ориентированного относительно нее Н-атома при C_{4b} проявляется и в спектрах ЯМР. Так, если в спектре метилового эфира ГК сигнал протона при C_{4b} находится при $\tau=7,7$, а в норкетоне (XLV) — при $\tau=7,61$, то у норкетона (XLVI) он присутствует при $\tau=7,2^{59}$.

Еще одним примером взаимодействия пространственно сближенных групп в молекуле гиббереллинов может служить взаимодействие Δ^2 -двойной связи и карбонильной группы лактонного цикла в GA_5 и его производных, обнаруживаемое по появлению аномального пика поглощения в УФ спектрах соответствующих соединений³⁰.

При рассмотрении химических особенностей гиббереллинов нельзя оставить в стороне обсуждение методов анализа смесей этих структурно чрезвычайно близких соединений, тем более что именно эти методы являются в настоящее время основой для идентификации новых гиббереллиноподобных веществ.

ТАБЛИЦА 2

Хроматографирование гиббереллинов
на бумаге Ватман № 1 при 20° ⁸⁴

Гиббереллин	Значения R_f^*			
	система 1	система 2	система 3	система 4
GA_8	0,15	0,40	0,25	0,35
GA_3	0,29	0,50	0,40	0,48
GA_1	0,31	0,52	0,40	0,49
GA_6	0,33	0,51	0,42	0,51
GA_5	9,45	0,59	0,49	0,56
GA_4	0,60	0,72	0,57	0,72
GA_7	0,61	0,71	0,57	0,71
GA_9	0,725	0,77	0,65	0,78

* Система 1: *n*-бутанол—1,5 *N* раствор аммиака (3:1); нисходящая;
Система 2: *i*-пропанол—вода (4:1); восходящая;
Система 3: *n*-бутанол—*трет*-пентанол—ацетон—аммиак—вода (5:5:5:2:3); нисходящая;
Система 4: *i*-пропанол —7 *N* раствор аммиака (5:1); восходящая.

Хотя первые гиббереллины были выделены в индивидуальном состоянии путем хроматографии на колонках, заполненных целитом 545, еще в пятидесятых годах, надежного метода полного анализа их смесей не существовало до самого последнего времени. Использувавшаяся для этой цели хроматография на бумаге позволяла надежно определять ГА₈ и ГА₉, однако смеси ГА₁—ГА₃, а также ГА₄ и ГА₇ этим методом разделить не удалось, хотя было использовано значительное число хроматографических систем^{18, 22, 34, 83, 84}. Значения R_f гиббереллинов в наиболее удобных системах растворителей приведены в табл. 2

Удовлетворительное разделение смеси ГА₁ и ГА₃ было достигнуто при применении центрифугальной хроматографии на бумаге⁸⁵, а также тонкослойной хроматографии на окиси алюминия⁸⁵ и силикагеле^{86, 87}.

По Мак Миллану и Сьютеру⁸⁸ полный анализ смеси гиббереллинов осуществляется сопоставлением результатов хроматографирования в тонком слое силикагеля G и кизельгура G (см. табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Тонкослойная хроматография гиббереллинов

Гиббереллин	R_f *			
	на силикагеле G		на кизельгуре G	
	система 1**	система 2	система 2**	система 3**
ГА ₈	0,04	0,00	0,28	0,06
ГА ₃	0,11	0,00	0,42	0,18
ГА ₁	0,11	0,00	0,54	0,26
ГА ₂	0,04	0,00	0,64	0,30
ГА ₆	0,25	0,21	0,95	0,76
ГА ₅	0,31	0,35	1,00	0,88
ГА ₇	0,37	0,70	1,00	1,00
ГА ₄	0,37	0,82	1,00	1,00
ГА ₉	0,75	1,00	1,00	1,00

* Система 1: динизопропиловый эфир—уксусная кислота (95:5)

Система 2: бензол — уксусная кислота—вода (8:3:5)

Система 3: бензол—пропионовая кислота—вода (8:3:5)

** Используется верхняя фаза системы

матографии⁸⁹. Наконец, в самое последнее время было показано⁹⁰, что для анализа смесей и идентификации индивидуальных гиббереллинов может быть использована осколочная масс-спектрометрия.

Обнаружение гиббереллинов при тонкослойной хроматографии осуществляется путем обработки пластинок серной кислотой с последующим нагреванием. При этом появляются флуоресцирующие в УФ свете пятна, цвет, а также условия появления которых (см. табл. 4) являются важной характеристикой гиббереллинов³².

Описанный метод позволил Джонсу и сотрудникам^{31, 32, 87} идентифицировать известные гиббереллины в тканях растений при ничтожно малых концентрациях (3—5 μ /кг).

Быстрый и надежный анализ смеси известных гиббереллинов может быть осуществлен также с помощью метода газо-жидкостной хро-

ТАБЛИЦА 4

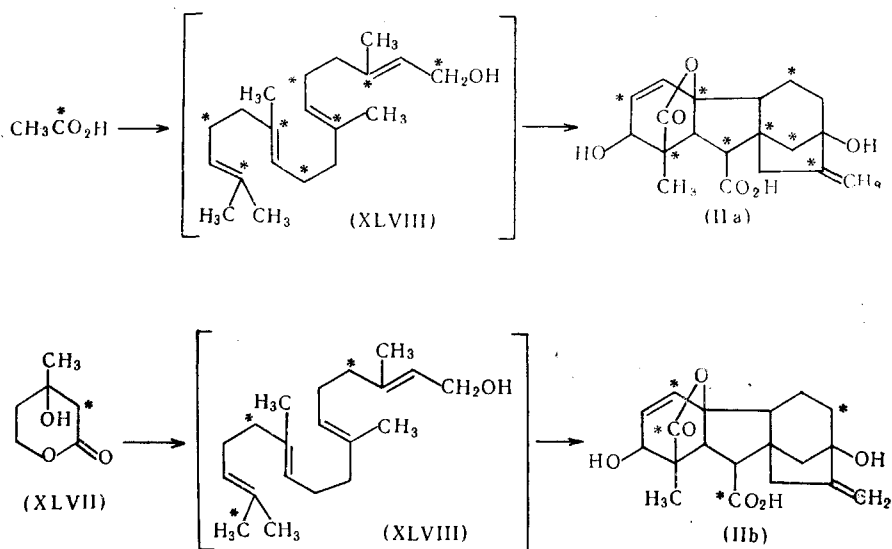
Флуоресценция гиббереллинов на тонкослойных хроматограммах

Гиббереллин	Цвет флуоресцирующего пятна	Индукционный период флуоресценции, мин.	Гиббереллин	Цвет флуоресцирующего пятна	Индукционный период флуоресценции, мин.
ГА ₁	синий	30—40	ГА ₈	синий	10—20
ГА ₂	пурпурный	4—8	ГА ₇	желтый	1—2
ГА ₃	сине-зеленый	1—3	ГА ₆	синий	10—20
ГА ₄	пурпурный	4—8	ГА ₉	пурпурный	4—8
ГА ₅	синий	10—20			

III. Биогенез гиббереллинов и их место в ряду других природных полициклических соединений

Еще до окончательного выяснения строения гиббереллинов началось изучение путей биосинтеза ГК ферментными системами *Gibberella fujikuroi*. Первое исследование по этой проблеме опубликовали Бёрч и сотруд-

ники⁹¹, предположившие, что ГК строится грибом по нормальному пути биосинтеза циклических дитерпенов*, т. е. из молекул уксусной кислоты или наиболее характерного предшественника терпенов — мевалонолактона (XLVII). При этом структурные единицы сшиваются в соответствии с изопреновым правилом Ружички (по принципу «голова к хвосту»), и синтез протекает через стадию образования нормального ациклического предшественника дитерпенов геранилгераниола (XLVIII). Циклизация и незначительные трансформации последнего приводят к ГК. Эта гипотеза могла быть легко проверена методом меченых атомов. Действительно, если она справедлива, то в ГК, синтезированной грибом на питательной среде, содержащей $C^{14}H_3 COOH$ или мевалонолактон, несущий C^{14} в положении C_2 , C^{14} -метки должны распределяться согласно формулам (IIa) и (IIb).



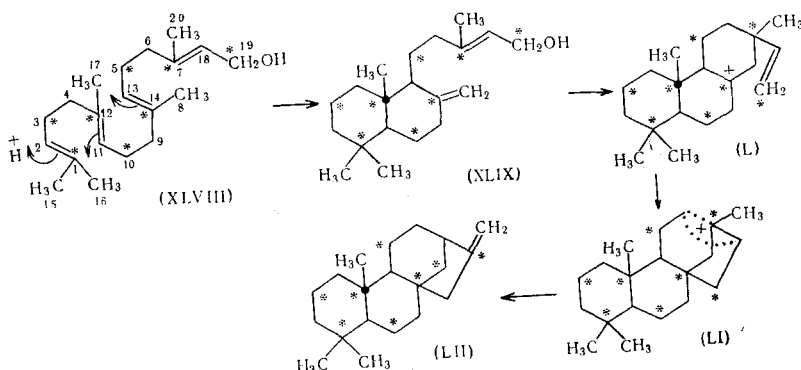
Бёрчу и сотрудникам удалось показать, что распределение метки строго соответствует предсказанному.

В самое последнее время⁹⁵ было экспериментально доказано, что инкубирование радиоактивного геранилгераниола с *Gibberella f.* не приводит к образованию радиоактивной гибберелловой кислоты, и предшественником гиббереллинов является, как и следовало ожидать, не сам этот дитерпен, а его пирофосфат.

Детальное изучение реакций, ведущих от ациклического предшественника типа (XLVIII) к ГК, в работе Бёрча не проводилось. Однако было сделано предположение о том, что первой ступенью этого превращения является анти-*транс*-циклизация по Δ^{11} -двойной связи с образованием бициклического продукта (XLIX), обладающего *транс*-сочленением колец А/В. Далее следует стадия дегидратации XLIX, сопровождающаяся замыканием кольца С и образованием карбониевого иона (L), в

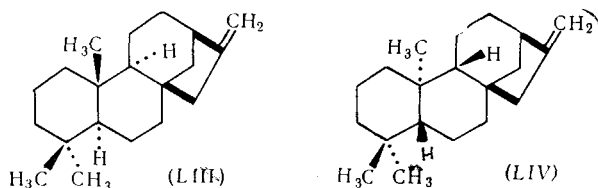
* Обсуждение путей биосинтеза циклических терпенов выходит за рамки настоящего обзора. По этому вопросу см. ⁹²⁻⁹⁴.

котором атака двойной связи по катионному центру при C_{14} приводит через стадию неклассического иона (LI) к тетрациклическому предшественнику (LII):



Первое подтверждение этого предположения было получено уже в работе Бёрча и сотрудников⁹¹, так как распределение радиоактивных меток в кольцах *C* и *D* гибберелловой кислоты, образующейся при ферментации в присутствии меченой уксусной кислоты, хорошо согласовывалось с предложенной схемой [ср. формулы (LII) и (IIa)].

Развивая гипотезу о биогенезе гиббереллинов, Бёрч и Винтер⁹⁶ предположили, что тетрациклическим предшественником ГК типа (LII) является хорошо изученный дитерпен филлокладен (LIII)⁹⁷. Однако их попытка превратить филлокладен в ГК с помощью энзиматических систем *Gibberella* f. оказалась неудачной: при инкубации с филлокладеном, меченым C_{14} , грибок продуцировал только нерадиоактивную ГК. В свете современных представлений о стереохимии гиббереллинов этот результат не кажется неожиданным, так как филлокладен обладает противоположной гиббереллиновой, «природной» конфигурацией в местах сочленения колец *A* и *B*:

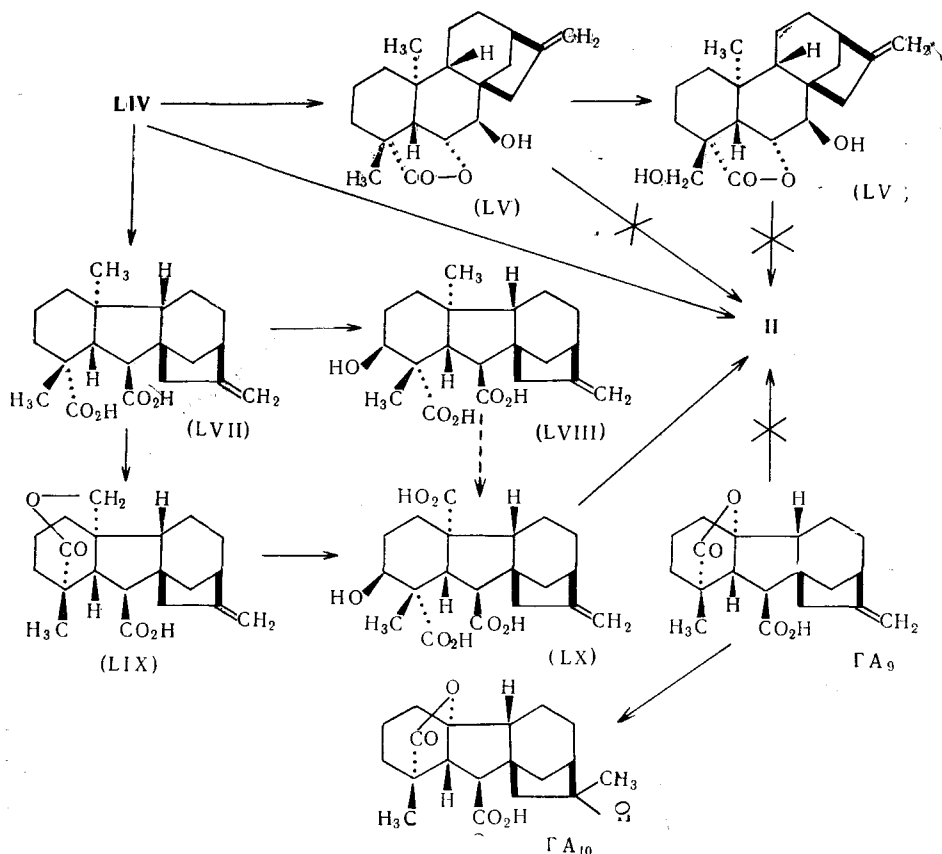


Истинный тетрациклический предшественник гиббереллинов был найден Кроссом и сотрудниками^{23, 98}, которые показали, что в культуральной жидкости *Gibberella* f. содержится тетрациклический дитерпен (—)-каурен (LIV)^{99, 100}, легко превращающийся в ГК под влиянием энзиматических систем грибка.

Огромная работа, проделанная группой Кросса по идентификации метаболитов различных штаммов *Gibberella* f. в различных условиях ферментации^{23, 101–104}, позволила наметить порядок биосинтетических стадий, ведущих от каурена к ГК. До публикации результатов этих исследований считалось^{91, 105}, что сужению шестичленного кольца *B* при переходе от тетрациклического предшественника к ГК предшествует введение в это кольцо кислородсодержащих функций. Однако экспериментальная проверка показала²³, что ни оксикауренолид (LV), ни диоксикауренолид

(LVI), выделенные из культуральной жидкости *Gibberella f.*, не превращаются грибом в ГК*.

Кросс и его сотрудники полагают, что сужение кольца *B* осуществляется в неокисленном каурене, который через кислоты (LVII)—(LX) превращается в гибберелловую кислоту:



В настоящее время в лаборатории Кросса осуществляется детальное исследование этих последних стадий биосинтеза ГК. В последних сообщениях из этой лаборатории¹⁰⁷ было описано выделение кислот (LVII)—(LX) из культуральной жидкости *Gibberella f.*, а также превращение кислоты (LVII), меченой C^{14} по метиленовой группе при C_8 , в гибберелловую кислоту (II) и кислоту (LX). В обоих соединениях радиоактивная метка находилась в этом случае только в конечной метиленовой группе. На основании полученных результатов Кросс и Нортон предлагают называть кислоты (LVII), (LX) и (LVIII), являющиеся предшественниками гиббереллинов и обладающие гиббереллиноподобной физиологической активностью, гиббереллинами A_{12} , A_{13} и A_{14} соответственно¹⁰⁸ (см. табл. 5). Эти соединения, таким образом, открывают новую группу C_{20} -гиббереллинов, которые резко отличаются от рассмотренных выше C_{19} -гиббереллинов структурой кольца *A*.

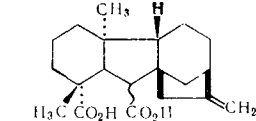
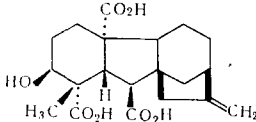
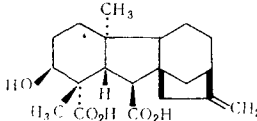
* Предшественником ГК не является и GA_9 . С помощью метода меченых атомов было показано, что в условиях ферментации GA_9 превращается в новый гиббереллин — GA_{10} ¹⁰⁶.

Исследование путей биосинтеза гиббереллинов в тканях высших растений началось лишь в самое последнее время. Вест и сотрудники⁹⁵ показали, что при инкубации бесклеточного гомогената зародышей эндосперма дикого огурца с 2-С¹⁴-мевалонолактоном синтезируются радиоактивные (—)-каурен и (—)-кауренол-19, которые превращаются ферментными системами *Gibberella f.* в гиббереллины. Таким образом, весьма вероятно, что и в растительных тканях гиббереллины синтезируются из (—)-каурена.

Интересная работа была выполнена Лангом и сотрудниками¹⁰⁹. При инкубации *Gibberella f.* с дитерпеном стевиолом (LXI) эти исследовате-

ТАБЛИЦА 5

Физико-химические свойства С₂₀-гиббереллинов

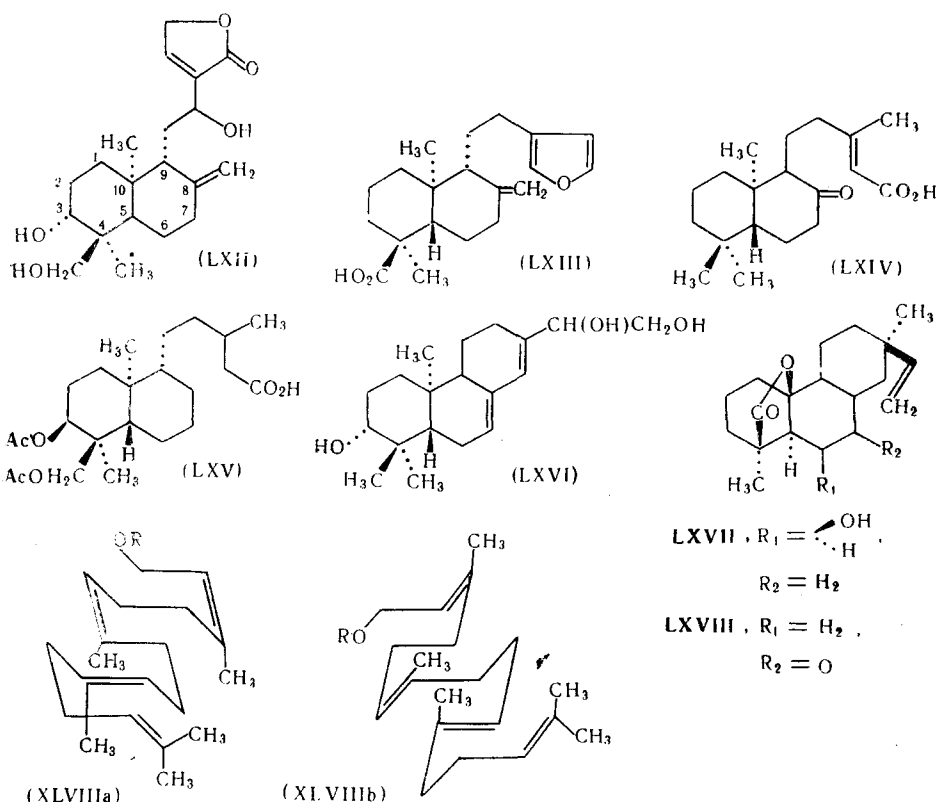
Название	Структурная формула	Т. пл., °С	(α) _D , °С в спирте	Т. пл. метил. эф., °С
Гиббереллин А ₁₂		245		жидк.
Гиббереллин А ₁₃		194	—48(17)	117
Гиббереллин А ₁₄		232	—73	жидк.

ли обнаружили радиоактивную метку в смеси синтезированных грибом гиббереллинов. Тщательное хроматографирование этой смеси позволило установить, что метка концентрируется в зоне, не содержащей известных гиббереллинов, но обладающей высокой гиббереллиноподобной активностью.

Изучение биогенеза гиббереллинов позволяет понять место этой своеобразной полициклической системы в ряду природных соединений.

Как известно, геранилгеранилпирофосфат, ациклический предшественник ГК, дает начало большой группе природных дитерпенов, которые, следовательно, и являются ближайшими биогенетическими родственниками гиббереллинов. Если циклизация геранилгеранилпирофосфата обрывается на стадии предшественника ГК типа (XLIX) (см. стр. 2060), то образуются бициклические дитерпены. При этом трансформации общего предшественника могут маскировать родство образующихся соединений, приводя к таким разным структурам как андрографолид (LXII)¹¹⁰, полиальтовая (LXIII)¹¹¹, копаловая (LXIV)¹¹² и эперовая (LXV)¹¹³ кислоты*.

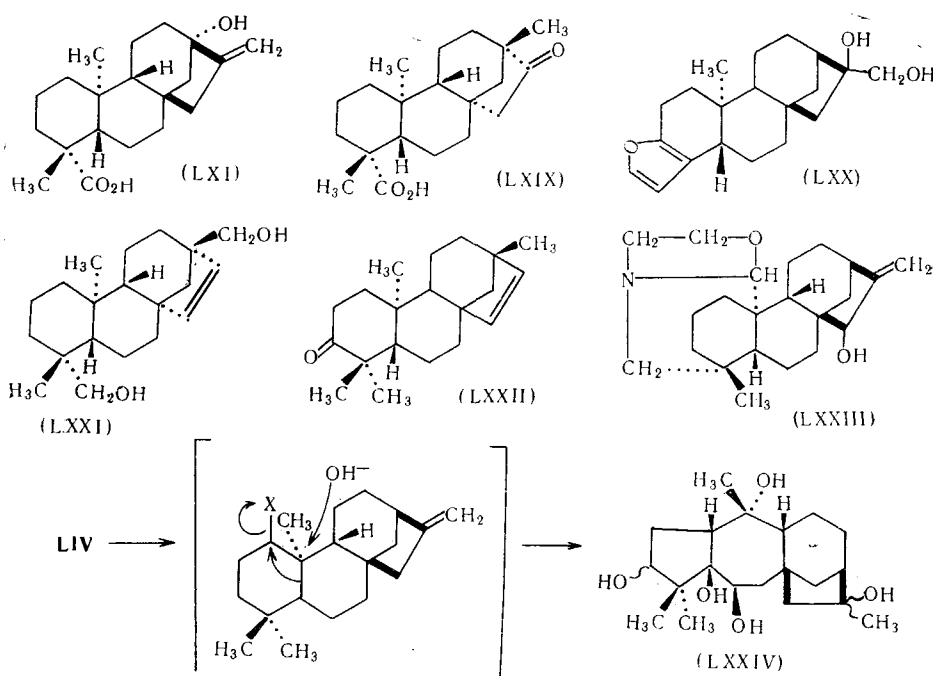
* Конфигурация этих соединений при С₉ не согласуется с современными представлениями о стереохимии дитерпенов и должна быть проверена¹¹⁴. Результаты подобной проверки пока не опубликованы.



Если циклизация геранилгеранилпирофосфата обрывается на стадии предшественника типа (L), то образуются трициклические дитерпены. Дальнейшие трансформации предшественника приводят в этом случае к таким веществам как дарутигенол (LXVI)¹¹⁵, розололактон (LXVII)¹¹⁶, розенолактон (LXVIII)^{116, 117}. Соединения (LXII) — (LXVI), подобно гиббереллинам, обладают «неприродной» конфигурацией сочленения колец A/B и образуются, по-видимому, при циклизации геранилгеранилпирофосфата в той самой «неприродной» конформации (XLVIIIa), которая приводит и к ГК. Лактоны же (LXVII) и (LXVIII) имеют обычную для большинства терпеноидов 5 α -, 10 β -конфигурацию* и, следовательно, образуются путем циклизации геранилгеранилпирофосфата в конформации (XLVIIIb), антиподной той, которая приводит к гиббереллинам. Поэтому, несмотря на общность структурных элементов кольца A, лактоны (LXVII) и (LXVIII) биогенетически более далеки от гиббереллинов, чем дарутигенол или андрографолид.

Циклизация геранилгеранилпирофосфата может привести, наконец, и к тетрациклическому предшественнику типа (LII), дающему начало дитерпенам группы филлокладена и их простейшим производным. Среди этих, структурно наиболее близким гиббереллинам соединений, имеется значительное количество веществ, стереохимия сочленения колец A, B и C в которых тождественна стереохимии соответствующих центров в ГК. Такими соединениями являются каурен (LIV), стевиол (LXI)¹¹⁸, изостевиол (LXIX)¹⁸¹, кафестол (LXX)¹¹³, байерол (LXXI)¹¹⁹ и стахенон (LXXII)¹²⁰.

* Стероидная нумерация.



Биосинтетические трансформации тетрациклических дитерпенов могут приводить и к таким природным соединениям, как алкалоиды группы атиазина [см., например, таррифолин (LXXIII)¹²¹] и граянотоксины [см., например, граянотоксин А (LXXIV)]¹²². Последние представляют особый интерес, так как в соответствии со своей структурой могут быть образованы из тетрациклического предшественника гиббереллинов путем перегруппировки системы колец *A/B* по механизму, близкому механизму сужения кольца *B* в гиббереллинах.

IV. Подходы к выяснению механизма действия гиббереллинов на высшие растения

Доказательство фитогормональной природы гиббереллинов и детальное изучение спектра их физиологической активности (см. стр. 2044—2046) поставило на очередь дня вопрос о выяснении механизма действия гиббереллинов на высшие растения.

Систематические исследования в этой области начались лишь в последние 7—8 лет и ведутся в двух основных направлениях: 1) изучение влияния гиббереллинов на обмен веществ и деятельность ферментных систем; 2) изучение взаимодействия гиббереллинов с другими регуляторами роста растений.

Уже в первых работах, посвященных изучению влияния гиббереллинов на морфологические особенности растений, было показано, что обработка гибберелловой кислотой сопровождается увеличением сухого веса надземных частей растения при слабом изменении (иногда даже снижении) веса корней. Таким образом, стимуляция роста под влиянием ГК обуславливается не только повышением общей ассимиляции, но и перераспределением материала растений в пользу надземной части¹²³. Детальное изучение изменений в обмене веществ надземных частей растений, вызываемых ГК, позволило обнаружить интенсификацию фотохимической^{1, 123, 124} и темновой¹²⁴ фиксации углерода, а также стимуляцию

процессов обводнения растений¹²⁵, процессов дыхания¹²⁵, процессов биосинтеза белка и РНК^{125–128}. Многочисленные данные были опубликованы относительно влияния ГК на биосинтез хлорофилла. Как известно, одной из отличительных особенностей растений, обработанных ГК, является хлороз. Однако сочетание обработки ГК с усиленной подкормкой позволяет избежать хлороза¹²³. Из этих данных, а также из данных по определению процентного содержания хлорофилла в проростках наперстянки¹²⁹ и гречихи¹³⁰ следовало, что ГК не подавляет биосинтеза хлорофилла. Такой вывод не противоречит и данным о снижении процентного содержания хлорофилла в сухом остатке проростков салата¹³¹, гороха¹³², а также листьев цветковых растений¹³³, так как при резком изменении веса сухого вещества растений под влиянием ГК правильнее было бы определять не изменение процентного содержания хлорофилла в сухом остатке, но изменение его общего количества, вырабатываемого данным органом растения.

Однако наиболее характерной особенностью изменения обмена веществ в растениях под действием ГК является интенсификация фосфорно-углеводного обмена. Работами большого числа авторов было показано, что обработка ГК вызывает мобилизацию запасных углеводов растений: усиливаются процессы фосфоролиза крахмала и целлюлозы, значительно повышается уровень моносахаридов^{123, 127, 128, 134–138}. Наиболее активно мобилизация запасных веществ под влиянием ГК протекает в прорастающих семенах. Детальные сведения об этом процессе были получены при изучении взаимодействия ГК с ферментными системами, ответственными за расщепление высших сахаров. При этом главным объектом исследования были прорастающие зерна ячменя, на которых Хаяши с сотрудниками^{139, 140} еще в 1940 г. обнаружили резкое возрастание активности α -амилазы. Последующие работы^{141–146} подтвердили это, а также показали, что наряду с α -амилазой ГК способна активировать и другие гидролитические ферменты, включающиеся в расщепление крахмала и целлюлозы: диастазу¹⁴⁷, β -амилазу^{141, 146, 148}, целлюлазу¹⁴² и фосфоорилазу¹³⁵.

В 1960 г. Палег¹⁴⁹ экспериментально доказал, что активация α -амилазы зерен ячменя под влиянием ГК обусловлена интенсификацией биосинтеза этого фермента. Дальнейшее исследование¹⁵⁰ позволило установить, что ГК инициирует синтез α -амилазы и расщепление крахмала в семенах, потерявших способность к мобилизации запасных веществ, в результате удаления зародыша или γ -облучения. Полученные результаты позволили Палегу выдвинуть гипотезу о том, что аппарат контроля за началом гидролитических процессов в семенах и, следовательно, за началом прорастания, находится в зародыше и включает эндогенный гиббереллин, являющийся инициатором биосинтеза гидролитических ферментов.

Рассмотренные работы Палега выявили первопричину способности гиббереллинов прерывать период покоя семян и стимулировать их прорастание. К сожалению, значительно менее ясен вопрос о природе других аспектов физиологической активности гиббереллинов.

Так, несмотря на многочисленные исследования, до сих пор не ясен вопрос о механизме ускорения роста саженцев и «излечивании» карликовых мутантов высших растений под влиянием гиббереллинов. Надежно доказано^{1,8}, что увеличение роста после обработки ГК складывается из увеличения растяжения клеток и ускорения их деления, механизм же действия ГК на каждый из этих процессов неясен. Для объяснения воздействия гиббереллинов на растяжение клеток был предложен ряд гипотез, объяснявших физиологическую активность гиббереллинов вклю-

чением их в схему обмена индолилуксусной кислоты и других гетероауксинов. Экспериментальным основанием для этих гипотез послужило обнаружение многочисленных фактов повышения уровня эндогенных гетероауксинов^{151–153} и подавления активности оксидазы индолилуксусной кислоты^{154–156} после обработки растений гиббереллинами, а также фактов синергизма ауксинов и гиббереллинов^{157–161} в их воздействии на растения. На основании этих фактов Гальстон и Варбург¹⁶² предположили, что гиббереллины являются стимуляторами биосинтеза полифенолов, способных ингибировать оксидазу индолилуксусной кислоты и, следовательно, повышать уровень эндогенных гетероауксинов в растениях. Прямым следствием этого, согласно гипотезе Гальстона и Варбурга, является усиление растяжения клеток — характерная реакция растений на ауксины.

Однако рассматриваемая гипотеза противоречила многим экспериментальным данным, например, работам Като¹⁶³, а также Брайена и Хеммунга¹⁶⁴, обнаружившим резкое различие в реакциях высших растений на гиббереллины и гетероауксины (см. табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Главные различия гетероауксинов и гиббереллинов

Биотест	Ауксин	Гиббереллин
Полярный транспорт	+	—
Ускорение корнеобразования	+	—
Ускорение удлинения корня	+	—
Задержка сбрасывания листьев	+	—
Ингибирование боковых почек	+	—
Индукирование образования калуса	+	—
Ускорение роста целого растения (особенно карликовых мутантов)	—	+
Пробуждение семян и ускорение прорастания	—	+
Замена яровизации	—	+
Стимуляция цветения длиннодневных растений при неблагоприятном фоторежиме	—	+

Лучше отвечала экспериментальным данным гипотеза Брайена и Хеммунга¹⁵⁷, согласно которой усиление роста под влиянием ГК объяснялось способностью гиббереллинов подавлять биосинтез полифенольных ингибиторов гетероауксинов. Таким образом, по этой гипотезе, так же как и по гипотезе Гальстона — Варбурга, причины физиологической активности гиббереллинов сводились к увеличению уровня эндогенных гетероауксинов, а отсутствие активности гиббереллинов в некоторых биотестах, характерных для гетероауксинов, объяснялось отсутствием ингибитора ауксинов. Однако и эта гипотеза не объясняла всего фактического материала, в частности, способности гиббереллинов действовать в темноте, а также суммироваться в воздействии на растения со сверхоптимальными (ингибирующими) количествами гетероауксинов.

В последние годы основная мысль рассмотренных гипотез — способность гиббереллинов стимулировать биосинтез полифенолов — была экспериментально доказана голландскими химиками¹⁶⁵ на примере феруловой, кофейной и хлорогеновой кислот. Однако они предложили совершенно иную интерпретацию полученных результатов. Поскольку феруловая кислота может быть исходным веществом в биосинтезе лигнина, эти исследователи предположили, а затем и экспериментально доказали, что гиббереллины стимулируют биосинтез лигнина. А так как лигнин играет

роль материала, укрепляющего связь между волокнами целлюлозы и придающего клеточной стенке прочность и эластичность, эти исследователи считают, что гиббереллины играют независимую от других регуляторов роста роль в процессе роста клеток: стимулируя биосинтез лигнина, они способствуют уплотнению клеточных стенок и приданию им оптимальных механических свойств.

Точку зрения о независимом от других гормонов воздействии гиббереллинов на рост растений разделяют также французские исследователи¹⁶⁶, объясняющие синергизм ауксинов и гиббереллинов их способностью связываться с одним и тем же ферментом, имеющим два активных центра, так, что адсорбция одного гормона облегчает адсорбцию другого.

Стимуляция биосинтеза полифенолов под влиянием гиббереллинов может быть и ключом к пониманию воздействия этих веществ на фотопериодическую реакцию растений.

Действительно, исследования последних лет^{167,168} обнаружили значительное влияние светового режима на активность окислительных ферментов, участвующих в процессе дыхания растений. При этом оказалось, что условия длинного дня активируют так называемые терминальные оксидазы, содержащие тяжелые металлы и отравляемые ядами типа KCN и NaN₃ (например, полифенолоксидаза и аскорбиназа), а условия короткого дня активируют оксидазы остаточного дыхания (в их числе пероксидазу). Поскольку, кроме того, было надежно доказано^{167,168}, что активация полифенолоксидазы при длинном дне обусловлена улучшением снабжения этого фермента полифенолами, нетрудно видеть, что способность гиббереллинов стимулировать биосинтез полифенолов может быть биохимической основой их воздействия на растения длинного дня в условиях короткого дня.

* * *

Подводя итог рассмотрению результатов исследований в области химии и биохимии гиббереллинов, следует остановиться на перспективах развития этой области биоорганической химии.

Если в 50-х годах центральной задачей проблемы гиббереллинов было установление строения этой группы природных соединений и выяснение спектра их физиологической активности, то в настоящее время центр исследований переместился в область изучения биогенеза гиббереллинов и механизма их действия на растения. В этой связи значительный интерес представляет изучение метаболизма ГК в растениях, а также выделение и изучение строения новых эндогенных регуляторов роста, обладающих гиббереллиноподобной физиологической активностью, но отличающихся по свойствам от известных гиббереллинов^{38,169-172}.

Существенную роль в дальнейших исследованиях проблемы гиббереллинов будут, по-видимому, играть работы по полному синтезу этих соединений и их химическим трансформациям¹⁷³⁻¹⁷⁶, поскольку на этих путях возможно не только установление связи между строением и физиологической активностью в ряду этих соединений, но и обнаружение новых форм биологического действия гиббереллиноподобных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Стоу, Т. Ямаки, Хим. средства защиты растений, 1958, 3.
2. М. Х. Чайлахян, Ботан. ж., 43, 927 (1958).
3. Г. С. Муромцев, Л. П. Пеньков, Гиббереллины, Сельхозиздат, М., 1962.
4. С. Г. Муромцев, Успехи соврем. биол., 54, 90 (1962).

5. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, Химия гербицидов и регуляторов роста растений, Госхимиздат, М., 1962, стр. 201—219.
6. М. Х. Чайлахян (отв. ред.), Сб. Гиббереллины и их действие на растения, Изд. АН СССР, М., 1963.
7. Г. С. Муромцев, Успехи соврем. биол., **57**, 477 (1964).
8. К. З. Гамбург, Сб. Регуляторы роста и рост растений, «Наука», М., 1964, стр. 3.
9. S. Hori, Agric. Exptl. Sta. Rec., **1898**, 12.
10. E. Kurosawa, J. Natur. History Soc. Formose, **16**, 213 (1926).
11. T. Yabuta, Y. Sumiki, J. Agric. Chem. Soc., Japan, **14**, 1526 (1938).
12. P. J. Curtis, B. E. Cross, Chem. Ind., **35**, 1066 (1954).
13. F. H. Stodola, G. E. Nelson, D. J. Spence, Arch. Biochem., **54**, 240 (1954).
14. P. W. Brian, M. E. Radley, P. J. Curtis, G. W. Elson, Англ. пат. 783611 (1957); C. A., **53**, 7503d (1959).
15. A. Borrow, E. G. Jefferys, I. S. Nixon, Англ. пат. 803591 (1958); C. A., **53**, 4648 (1959).
16. J. F. Grove, P. W. Jeffs, T. P. C. Mulholland, J. Chem. Soc., **1958**, 1236.
17. F. H. Stodola, K. B. Raper, Arch. Biochem. and Biophys., **54**, 240 (1955).
18. N. Takahashi, H. Kitamura, A. Kawarada, Y. Seta, H. Takai, S. Tamura, Y. Sumiki, Bull. Agric. Chem. Soc., Japan, **19**, 267 (1955); C. A., **50**, 10862 (1956).
19. J. F. Grov, J. Chem. Soc., **1961**, 3545.
20. N. Takahashi, Y. Seta, H. Kitamura, Y. Sumiki, Bull. Agric. Chem. Soc., Japan, **21**, 396 (1957), C. A., **52**, 9335d (1958).
21. J. F. Grove, J. McMillan, T. P. C. Mulholland, W. B. Turner, J. Chem. Soc., **1960**, 3049.
22. B. E. Cross, R. U. B. Galt, J. R. Hanson, Tetrahedron, **18**, 451 (1962).
23. B. E. Cross, Regulateurs naturels de la croissance végétale, Paris, CNRS, 1964, стр. 265.
24. М. Х. Чайлахян, Физиол. растений, **5**, 541 (1958).
25. P. W. Brian, Nature, **181**, 1122 (1958).
26. P. W. Brian, Biol. Rev. Cambridge Philos. Soc., **34**, 37 (1959).
27. М. Х. Чайлахян, Т. В. Некрасова, Л. П. Хлопенкова, В. Н. Ложникова, Физиол. растений, **10**, 465 (1963).
28. N. Adler, T. Medwick, R. G. Johl, M. A. Manzelli, Advances Chem., **28**, 26 (1961).
29. J. McMillan, P. J. Suter, Naturwiss., **45**, 46 (1958).
30. J. McMillan, J. C. Seaton, P. J. Suter, Tetrahedron, **11**, 60 (1960).
31. D. F. Jones, Nature, **202**, 1309 (1964).
32. D. F. Jones, J. McMillan, M. Radley, Phytochem., **2**, 307 (1963).
33. B. K. Tidd, J. Chem. Soc., **1964**, 1521.
34. C. A. West, B. O. Phinney, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2424 (1959).
35. J. McMillan, J. C. Seaton, P. J. Suter, Tetrahedron, **18**, 349 (1962).
36. Г. Б. Максимов, В. В. Полевой, Г. И. Радкевич, Л. Н. Логвенкова, Сб. Регуляторы роста растений, «Наука», М., 1964, стр. 53.
37. J. Murakami, Bot. Mag. (Tokyo), **74**, 424 (1961).
38. G. Sembdner, G. Schneder, J. Wieland, K. Schreiber, Experientia, **20**, 89 (1964).
39. A. J. McComb, Nature, **192**, 575 (1961).
40. G. Sembdner, K. Schreiber, Phytochem., **4**, 49 (1965).
41. T. Yabuta, Y. Sumiki, K. Asô, T. Tamura, H. Igarashi, K. Tamari, J. Agric. Chem. Soc., Japan, **17**, 721 (1941); C. A., **44**, 10814g (1950).
42. T. Yabuta, Y. Sumiki, K. Asô, T. Tamura, H. Igarashi, K. Tamari, J. Agric. Chem. Soc., Japan, **17**, 721 (1941); C. A., **44**, 10814d (1950).
43. T. Yabuta, Y. Sumiki, K. Asô, T. Tamura, H. Igarashi, K. Tamari, J. Agric. Chem. Soc., Japan, **17**, 975 (1941); C. A., **44**, 10816b (1950).
44. T. Yabuta, Y. Sumiki, K. Asô, J. Agric. Chem. Soc., Japan, **25**, 159 (1951); C. A., **46**, 5143 (1952).
45. M. Yatazawa, Y. Sumiki, J. Agric. Chem. Soc., Japan, **25**, 503, (1951—1952); C. A., **48**, 4486 (1954).
46. Y. Sumiki, Kagaku (Science), **25**, 559 (1955); C. A., **50**, 14884i (1956).
47. Г. С. Муромцев, Л. П. Дубовая, Микробиология, **33**, 1048 (1964).
48. B. E. Cross, J. Chem. Soc., **1954**, 4670.
49. T. P. C. Mulholland, G. Ward, Там же, **1954**, 4676.
50. B. E. Cross, J. F. Grove, J. McMillan, T. P. C. Mulholland, Chem. Ind., **1956**, 954.
51. B. E. Cross, J. F. Grove, J. McMillan, T. P. C. Mulholland, J. Chem. Soc., **1958**, 2520.
52. A. Morrison, T. P. C. Mulholland, Там же, **1958**, 2536.

53. H. J. E. Loewenthal, S. K. Malhotra, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 230.
54. T. P. C. Mulholland, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2693.
55. H. O. House, V. Paragamian, D. J. Wluka, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2561 (1960).
56. H. O. House, V. Paragamian, D. J. Wluka, Там же, **83**, 2714 (1961).
57. J. F. Grove, T. P. C. Mulholland, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3007.
58. G. Stork, H. Newman, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3168 (1959).
59. P. M. Bourn, J. F. Grove, T. P. C. Mulholland, B. K. Tidd, W. Klyne, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 154.
60. F. McCapra, A. J. Scott, G. A. Sim, D. W. Young, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 185.
61. B. E. Cross, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3022.
62. Y. Seta, H. Kitamura, N. Takahashi, Y. Sumiki, *Bull. Agric. Chem. Soc., Japan*, **21**, 75 (1957); *C. A.*, **52**, 20087h (1958).
63. Y. Seta, N. Takahashi, H. Kitamura, Y. Sumiki, *Bull. Agric. Chem. Soc., Japan*, **22**, 429 (1958); *C. A.*, **54**, 446c (1960).
64. B. E. Cross, J. F. Grove, J. McMillan, J. S. Mafatt, T. P. C. Mulholland, J. C. Seaton, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 302.
65. N. Sheppard, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3040.
66. N. Takahashi, Yun-Tsen Hsu, H. Kitamura, K. Miyao, A. Kawarada, S. Tamura, Y. Sumiki, *Agric. Biol. Chem. Japan*, **25**, 860 (1961).
67. J. A. Hartsuck, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3414 (1963).
68. B. E. Cross, J. F. Grove, P. McCloskey, T. P. C. Mulholland, W. Klyne, *Chem. Ind.*, **1959**, 1345.
69. W. Klyne, Там же, **1954**, 1198.
70. G. Stork, H. Newman, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 5518 (1959).
71. O. E. Edwards, A. Nicolson, Y. W. Apsimon, W. B. Whalley, *Chem. Ind.*, **1960**, 624.
72. D. C. Aldridge, J. F. Grove, R. N. Speake, B. K. Tidd, W. Klyne, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 143.
73. D. F. Jones, J. F. Grove, J. McMillan, Там же, **1964**, 1855.
74. D. C. Aldridge, J. R. Hanson, T. P. C. Mulholland, Там же, **1965**, 3539.
75. J. R. Hanson, T. P. C. Mulholland, Там же, **1965**, 3550.
76. D. T. Aldridge, J. F. Grove, P. McCloskey, W. Klyne, Там же, **1963**, 2569.
77. T. P. C. Mulholland, Там же, **1963**, 2606.
78. D. F. Jones, P. McCloskey, *J. Appl. Chem.*, **13**, 324 (1963).
79. A. J. Birch, P. W. Rickards, H. Smith, J. Winter, W. B. Turner, *Chem. Ind.*, **1960**, 401.
80. B. E. Cross, J. R. Hanson, R. N. Speake, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3555.
81. R. N. Speake, Там же, **1963**, 7.
82. B. E. Cross, J. F. Grove, A. Morrison, Там же, **1961**, 2498.
83. C. A. West, B. O. Phinney, *Plant Physiol.*, **1956**, suppl. 31.
84. J. McMillan, J. C. Seaton, P. J. Suter, *Advances Chem.*, **28**, 18 (1961).
85. M. Kutáček, J. Rosmus, Z. Deyl, *Biol. plant. Acad. scient. Bohemosl.* **4**, 226 (1962); *РЖБХИМ.*, **1963**, 6Ф610.
86. G. Sembdner, R. Gross, R. Schreiber, *Experientia*, **18**, 584 (1962).
87. G. W. Elson, D. F. Jones, J. McMillan, P. J. Suter, *Phytochem.*, **3**, 93 (1964).
88. J. McMillan, P. Suter, *Nature*, **197**, 790 (1963).
89. N. Ikekawa, Y. Sumiki, N. Takahashi, *Chem. Ind.*, **1963**, 1728.
90. N. S. Wulfson, W. J. Zaretskii, J. B. Papernaya, E. P. Serebryakov, V. F. Kutshero, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 4209.
91. A. J. Birch, R. W. Richards, H. Smith, A. Harris, W. B. Whalley, *Tetrahedron*, **7**, 241 (1959).
92. CIBA foundation symposium on the Biosynthesis of Terpenes and Sterols, London, 1959.
93. Труды 5-го Междунар. биохим. конгресса, Симпозиум VII, «Биосинтез липидов», Изд. АН СССР, М., 1962.
94. Биогенез природных соединений, «Мир», М., 1965, гл. 14, стр. 549.
95. J. E. Graebe, D. T. Dennis, C. D. Upper, C. A. West, *J. Biol. Chem.*, **240**, 1847 (1965).
96. A. J. Birch, J. Winter, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5547.
97. L. H. Briggs, B. F. Cain, R. C. Cambie, B. R. Davies, Там же, **1962**, 1840.
98. B. E. Cross, R. H. B. Galt, J. R. Hanson, Там же, **1964**, 295.
99. L. H. Briggs, B. F. Cain, R. C. Cambie, B. R. Davis, P. S. Putledge, J. K. Wilmshurst, Там же, **1963**, 1345.
100. J. R. Hanson, Там же, **1963**, 5061.
101. B. E. Cross, R. H. B. Galt, J. R. Hanson, P. J. Curtis, J. F. Grove, A. Morrison, Там же, **1963**, 2937.

102. B. E. Cross, R. H. B. Galt, J. R. Hanson, Там же, **1963**, 2944.
103. B. E. Cross, R. H. B. Galt, J. R. Hanson, Там же, **1963**, 3783.
104. B. E. Cross, R. H. B. Galt, J. R. Hanson, Там же, **1963**, 5052.
105. J. F. Grove, B. J. Riley, Там же, **1961**, 1105.
106. J. R. Hanson, *Tetrahedron*, **22**, 701 (1966).
107. B. E. Cross, K. Norton, *Chem. Commun.*, **1965**, 535.
108. B. E. Cross, K. Norton, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1570.
109. M. Ruddat, E. Heffmann, A. Lang, *Arch. Biochem. Biophys.*, **111**, 187 (1965).
110. A. V. Prakash, *J. Sci. and Industr. Res. B*, **21**, 281 (1962); *РЖХим*, **1963**, 3Ж447.
111. K. W. Gopinath, T. R. Govindachari, P. C. Parthasarathy, N. Viswanathan, *Helv. chim. acta*, **44**, 1043 (1961).
112. T. Nakano, C. Djerassi, *J. Organ. Chem.*, **26**, 167 (1961).
113. J. D. Cocker, T. J. Halsall, J. G. Topliss, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4262.
114. A. J. Scott, G. A. Sim, G. Ferguson, D. W. Young, F. McCapra, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 9197 (1962).
115. J. Pudles, A. Diara, E. Lederer, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 693.
116. A. J. Scott, S. A. Sutherland, D. W. Young, L. Guglielmetti, D. Arigoni, G. A. Sim, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 19.
117. W. B. Whalley, B. Green, D. Arigoni, J. J. Britt, C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5520 (1959).
118. E. Mosettig, U. Beglinger, F. Dolder, H. Lichti, P. Quitt, J. A. Waters, Там же, **85**, 2305 (1963).
119. P. R. Jefferies, R. S. Rosich, D. E. White, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1793.
120. W. H. Baarscher, D. H. S. Horn, R. F. Johnson, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4046.
121. H. Vorbrueggen, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2990 (1962).
122. H. Kakisawa, M. Janai, T. Kozima, K. Nakanishi, H. Mishima, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 215.
123. P. W. Brian, G. W. Elson, G. H. Hemming, M. J. Radley, *Sci. Food. Agric.*, **5**, 602 (1954).
124. H. Altmann, G. Stehlik, N. Weidinger, *Atompraxis*, **9**, 16 (1963).
125. Ф. Л. Калинин, В. М. Желюк, *Укр. бот. ж.*, **20**, 14 (1963).
126. К. М. Ситник, Л. И. Мусатенко, Там же, **20**, 7 (1963).
127. И. Г. Вывалько, *ДАН*, **149**, 979 (1963).
128. В. М. Желюк, Ф. Л. Калинин, Тезисы докл. I биохим. съезд, Л., **1963**, 89.
129. M. D. Sayed, J. L. Beal, *J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.*, **48**, 38 (1959); *C. A.*, **53**, 6359h (1959).
130. M. D. Sayed, J. L. Beal, *J. Amer. Pharmac. Assoc., Scient. Ed.* **48**, 48 (1959); *C. A.*, **53**, 6359i (1959).
131. J. Ullman, J. Krekule, *Folia biol.*, **4**, 251 (1958).
132. О. Страуме, *Изв. АН ЛатвССР*, **1962**, 59.
133. А. С. Коверга, Е. Л. Коверга, Э. Н. Доманская, *Тр. Гос. Никитск. ботан. сада*, **38**, 85, 1962.
134. L. G. Paleg, B. G. Combe, M. S. Buttrose, *Plant Physiol.*, **37**, 798 (1962).
135. Ф. Л. Калинин, Н. М. Ястрембович, Тезисы докл. I биохим. съезд, Л., **1963**, 92.
136. D. Boothby, S. T. C. Wright, *Nature*, **196**, 389 (1962).
137. P. B. Nicholis, L. G. Paleg, Там же, **199**, 823 (1963).
138. R. V. Dahlstrom, M. R. Siat, *Advances Chem.*, **28**, 59 (1961).
139. T. Hayashi, *J. Agric. Chem. Soc., Japan*, **16**, 531 (1940); *C. A.*, **35**, 772² (1941).
140. T. Yabuta, T. Hayashi, *Agric. Hortic. (Tokyo)*, **15**, 1991 (1940).
141. H. Munekata, S. Kato, *Bull. Agric. Chem. Soc., Japan*, **21**, 71 (1957); *C. A.*, **51**, 18137i (1957).
142. E. Sandegren, H. Beling, *Brauerei*, **11**, 231 (1958).
143. Y. Harugoro, J. Hironobu, *Agric. Biol. Chem.*, **27**, 76 (1963); *РЖХим*, **1963**, 23Ф647.
144. M. S. Moro, Y. Pomeranz, J. A. Shellenberger, *Phyton*, **20**, 59 (1963); *РЖБиол*, **1964**, 4Г75.
145. D. E. Briggs, *J. Int. Brew.*, **69**, 13 (1963); *РЖБиохим*, **1963**, 20Ф791.
146. B. I. S. Srivastava, W. O. S. Meredith, *Canad. J. Bot.*, **40**, 1257 (1962).
147. R. F. Bawden, R. V. Dahlstrom, M. R. Siat, *Amer. Soc. Brewing Chem. Proc.*, **1959**, 137.
148. L. E. Weller, S. H. Wittewr, M. J. Bucovac, H. M. Sell, *Plant Physiol.*, **32**, 371 (1957).
149. L. G. Paleg, Там же, **35**, 293 (1960).
150. L. G. Paleg, D. H. B. Sparrow, A. Jennings, Там же, **37**, 579 (1962).
151. M. Bouillenna-Walrand, *Bull. Soc. roy. sci. Liège*, **28**, 21 (1959); *РЖБиохим*, **1959**, 22722.
152. S. Kuraishi, R. M. Muir, *Naturwiss*, **50**, 337 (1963).

153. K. S. Sastry, R. M. Muir, *Science*, **140**, 494 (1963).
154. P. E. Pilet, *C. r.*, **245**, 1327 (1957).
155. P. E. Pilet, W. Wurglen, *Ber. Schweiz. bot. Ges.*, **68**, 54 (1958); *РЖБиохим.*, **1959**, 16955.
156. S. Kuraishi, R. M. Muir, *Science*, **137**, 760 (1962).
157. P. W. Brian, H. G. Hemmung, *Ann. Bot. (N. S.)*, **22**, 1 (1958).
158. T. Hayashi, Y. Murakami, *Bull. Nat. Inst. Agric. Sci., Japan*, **1958**, 159.
159. A. W. Galston, D. C. McCune, *Plant Growth Regulation*, Iowa Univ. Press, **1961**, стр. 611.
160. A. J. Vlitos, W. Meudt, *Nature*, **180**, 284 (1957).
161. G. Kuse, *Bot. Mag. (Tokyo)*, **71**, 151 (1958).
162. A. W. Galston, H. Warburg, *Plant Physiol.*, **34**, 16 (1959).
163. Y. Kato, *Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, Ser. B.*, **20**, 189 (1951); *C. A.*, **48**, 88861 (1954).
164. P. W. Brian, H. G. Hemmung, *Ann. Appl. Biol.*, **45**, 489 (1957).
165. G. J. M. Vander Kerk, G. W. van Eyk, J. A. Weber, *Chem. weekbl.*, **60**, 185 (1964).
166. Y. Richard, H. Borel, F. Peretti, *C. r.*, **255**, 1470 (1962).
167. М. Х. Чайлахян, Н. П. Аксенова, *Физиол. растений*, **6**, 699 (1959).
168. Н. П. Аксенова, *Там же*, **10**, 166 (1963).
169. H. D. Klämbst, *Advances Horticult. Sci and their Applic.*, **2**, 156 (1962); *РЖБиол.*, **1964**, 2Г38.
170. K. Koshimizu, H. Iwamura, T. Mitsui, Y. Ogawa, *Nature*, **198**, 1306 (1963).
171. B. U. Most, A. J. Vlitos, *Regulateurs naturels de la croissance végétale*, Paris. CNRS, 1964, стр. 287.
172. F. Hayashi, S. Blumenthal-Goldschmidt, L. Rappaport, *Plant Physiol.*, **37**, 774 (1962).
173. P. J. Keay, J. S. Moffatt, T. P. S. Mulholland, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1605.
174. D. C. Aldridge, J. P. Hanson, T. P. S. Mulholland, *Там же*, **1965**, 3539.
175. J. R. Hanson, T. P. S. Mulholland, *Там же*, **1965**, 3550.
176. И. А. Гурвич, И. М. Мильштейн, В. Ф. Кучеров, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 184.

Институт органической химии АН СССР
им Н. Д. Зелинского, Москва