

# GIBBERELLINE—L.<sup>1</sup>

## SYNTHESE VON O(3)- UND O(13)-GLUCOSYLIERTEN GIBBERELLINEN

G. SCHNEIDER,\* G. SEMBDNER und K. SCHREIBER

Institut für Biochemie der Pflanzen, Forschungszentrum für Molekularbiologie und Medizin, Akademie der Wissenschaften der DDR, Halle (Saale), DDR

(Received in Germany 19 August 1976)

**Abstract**—The synthesis of the O(3)- $\beta$ -D-glucopyranosides of GA<sub>1</sub>, GA<sub>3</sub> and GA<sub>4</sub> (19a, 18a, 17a) as well of the O(13)- $\beta$ -D-glucopyranosides of GA<sub>1</sub>, GA<sub>3</sub> and GA<sub>4</sub> (21a, 20a, 22a) could be realized by means of the Koenigs–Knorr reaction. In addition to these monoglucosides the GA<sub>1</sub>-O(3,13)-di- $\beta$ -D-glucopyranoside (23a) has been synthesized. The structures of the prepared glucosides and their derivatives have been established by spectroscopical data.

### EINLEITUNG

Im Verlaufe der letzten Jahre wurden aus höheren Pflanzen eine Reihe von Glucosekonjugaten freier Gibberelline isoliert.<sup>2</sup> Die Konjugate können folgenden zwei Haupttypen zugeordnet werden:

#### 1. O- $\beta$ -Glucopyranoside

Hierzu gehören die O(2)- $\beta$ -D-Glucopyranoside von GA<sub>4</sub> (1),<sup>3</sup> GA<sub>28</sub> (2), GA<sub>27</sub> (5), GA<sub>25</sub> (3),<sup>4</sup> das O(3)- $\beta$ -D-Glucopyranosid von GA<sub>1</sub> (4)<sup>5</sup> und das O(11)- $\beta$ -D-Glucopyranosid von GA<sub>11</sub> (6).<sup>6</sup>

#### 2. O- $\beta$ -Glucopyranosylester

Von diesem Strukturtyp sind bisher die  $\beta$ -D-Glucosylester der Gibberelline GA<sub>1</sub> (7), GA<sub>4</sub> (8), GA<sub>17</sub> (9) und GA<sub>14</sub> (10)<sup>8</sup> isoliert worden.

Während die Darstellung von O- $\beta$ -D-Glucopyranosylestern auf chemischem Wege keine Schwierigkeiten bereitete,<sup>7–10</sup> schien für die Synthese von Gibberellin-O- $\beta$ -D-glucopyranosiden lange Zeit nur die *in-vitro*-Methode erfolgversprechend.<sup>11,12</sup> Erste Versuche zur Synthese von GA<sub>1</sub>-O(3)- $\beta$ -D-glucopyranosid (18a) scheiterten an der Empfindlichkeit des Gibberellinmoleküls gegenüber herkömmlichen Verfahren zur Abspaltung einer notwendigen Schutzgruppe der Carboxylgruppe.<sup>13</sup> Als mit der Methode nach Bartlett *et al.*<sup>11</sup> geeignete Bedingungen zur Esterspaltung von Gibberellinmethylestern gefunden waren, konnten wir die prinzipielle Möglichkeit zur Synthese von Gibberellin-O- $\beta$ -glucosiden zeigen.<sup>14</sup> Entgegen der ursprünglichen Annahme, dass bei Glucosylierungsreaktionen mit 1-

Halogenosen nach Koenigs–Knorr sterisch gehinderte Hydroxygruppen sich nur erschwert umsetzen lassen,<sup>15,16</sup> mussten wir feststellen, dass beispielsweise die tertiäre 13-Hydroxygruppe von GA<sub>1</sub> (13a) eine der sekundären 3-Hydroxygruppe vergleichbare Reaktivität besitzt.<sup>19</sup>

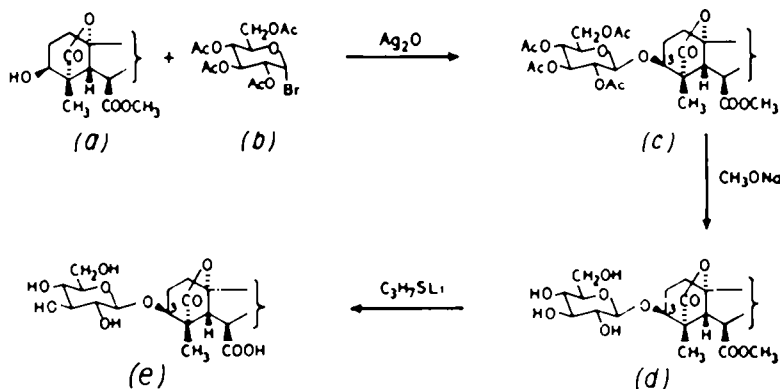
Im folgenden soll die Darstellung einer Reihe von Gibberellin-O(3)- und O(13)- $\beta$ -D-glucopyranosiden vergleichend beschrieben und diskutiert werden.

### ERGEBNISSE

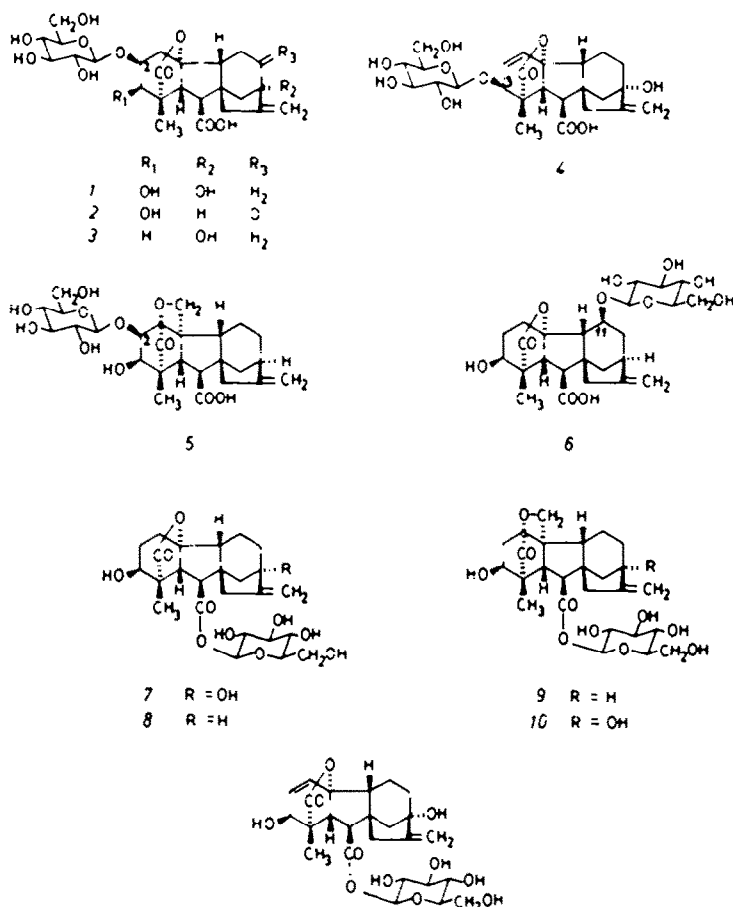
Im Schema 1 sind die einzelnen Schritte des allgemeinen Syntheseweges dargestellt. Gibberellinderivate (a), deren funktionelle Gruppen bis auf die zur Glucosylierung vorgesehene Hydroxygruppe geschützt sind, wurden mit  $\alpha$ -Acetobromglucose (b) nach Koenigs–Knorr umgesetzt. Das entstandene Gibberellinmethylester-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (c) wurde nach Zemplen<sup>20</sup> in das Gibberellinmethylester- $\beta$ -D-glucopyranosid (d) überführt, aus dem durch Esterspaltung mit n-Propyllithiummercaptid<sup>11</sup> das Gibberellin- $\beta$ -D-glucopyranosid (e) freigesetzt werden konnte.

#### O(3)- $\beta$ -D-Glucopyranoside

Ausgehend von GA<sub>4</sub>-methylester (12a), der nur eine 3-Hydroxygruppe in axialer Stellung besitzt, konnten wir gemäss Schema 1 das GA<sub>4</sub>-O(3)- $\beta$ -D-glucopyranosid (17a) in 10.1% Ausbeute darstellen. Die Acetylierung von 17a lieferte das Tetraacetat 17c, dessen Massenspektrum das erwartete Molekülion bei 661 bzw. 662 m/e zeigte. Im



Schema 1. Darstellung von Gibberellin-O-glucosiden mit freier Carboxylgruppe.



11

NMR-Spektrum deutet eine Verschiebung des Signals für das 3-Proton von 3.84 ppm beim GA<sub>1</sub>-methylester (12a) zu 3.66 ppm beim Tetraacetat 17c auf die glucosidische Verknüpfung der 3-Hydroxygruppe hin. Ein Dublett bei 4.60 ppm ( $J = 7.0$  Hz) beweist die  $\beta$ -glucosidische Struktur der Verbindung (vgl. Tabelle 1). Aus den IR-Spektren von 17c sowie von den Methylestern 17b und 17d geht die Unversehrtheit der Gibberellinstruktur hervor.

Für die Darstellung der O(3)-Glucoside von Gibberellinen, die eine zusätzliche 13-Hydroxygruppe besitzen wie GA<sub>1</sub> (13d) und GA<sub>1</sub> (14d), schützten wir die tertiäre OH-Gruppe als Acetat. Die Umsetzung von O(13)-Acetyl-GA<sub>1</sub>-methylester (13b)<sup>21</sup> mit  $\alpha$ -Acetobromoglucose lieferte über den Pentaacetylmethylester (18d) und den Methylester (18b) das GA<sub>1</sub>-O(3)- $\beta$ -D-glucopyranosid (18a) in 5.7% Ausbeute. Das synthetisierte 18a sowie seine Derivate 18b-f sind in allen spektroskopischen Befunden identisch mit authentischem 18a bzw. den entsprechenden Derivaten.<sup>11</sup> Die Kurzzeitacetylierung (30 Min.) von 18a führt zum Tetraacetat 18e (Fp. 153–155°), dessen NMR-Spektrum wiederum die für O(3)-Glucoside charakteristische Verschiebung des 3-Protons von 4.21 zu 4.04 ppm zeigt. Im IR-Spektrum beweisen die Banden bei 1100 bzw. 3605 cm<sup>-1</sup> die freie tertiäre 13-Hydroxygruppe. Im Pentaacetat 18c ver-

schiebt sich die CO-Bande erwartungsgemäss nach 1091 cm<sup>-1</sup>, die OH-Bande bei 3605 cm<sup>-1</sup> ist verschwunden. Die entsprechende Reaktionsfolge, ausgehend vom O(13)-Acetyl-GA<sub>1</sub>-methylester (14b)<sup>21</sup> führte mit einer Ausbeute von 10.7% zum GA<sub>1</sub>-O(3)- $\beta$ -D-glucopyranosid (19a).<sup>†</sup> Nach Acetylierung von 19a konnten das Tetraacetat (19e) und das Pentaacetat (19c) gewonnen werden, die erwartungsgemäss die 13-CO-Banden bei 1098 bzw. 1092 cm<sup>-1</sup> zeigen. Die Molekülionen der Massenspektren beider Acetate sowie ihrer Methylester 19d und 19f stimmen mit den berechneten Molekulargewichten überein. Im NMR-Spektrum von 19e lässt sich das 3-Proton bei 3.69 ppm lokalisieren. Die  $\beta$ -glucosidische Verknüpfung des Zuckers wird durch das 1'-Dublett bei 4.61 ppm ( $J = 7.0$  Hz) belegt.

#### O(13)- $\beta$ -D-Glucopyranoside

Für die Synthese O(13)-glucosylierter Gibberelline mit zusätzlicher 3-Hydroxygruppe gingen wir von entsprechenden O(3)-Acetylderivaten aus. So erhielten wir bei der Reaktionsfolge nach Schema 1 aus O(3)-Acetyl-GA<sub>1</sub>-methylester (13c)<sup>22</sup> das GA<sub>1</sub>-O(13)- $\beta$ -D-glucopyranosid (20a) in 6.7% Ausbeute. Acetylierung von 20a führt bereits nach 30 min. zum Pentaacetat (20c) (Fp. 133–136°). Die 3-Acetoxygruppierung wird durch Auftreten der CO-Schwingung bei 1023 cm<sup>-1</sup> sowie durch Verschiebung des 3-Protons von 4.21 ppm nach 5.35 ppm bewiesen. Die Verknüpfung des Glucosidrestes mit C-13 lässt sich an einer Verschiebung der Signale der benachbarten 17-Protonen im Falle des Methylesters 20b

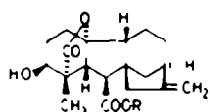
<sup>†</sup>Das aus GA<sub>1</sub>-methylester (14a) mit ungeschützter 13-Hydroxygruppe hergestellte O(3)- $\beta$ -D-Glucopyranosid<sup>14</sup> enthält nach neuerlicher Untersuchung 25–30% O(13)- $\beta$ -D-Glucopyranosid (vgl. Abschn. O(13)- $\beta$ -D-Glucopyranoside).

Tabelle 1. NMR-Spektroskopische Daten ( $\delta$ -Werte in ppm, TMS als interner Standard)

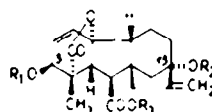
1-H*	2-H*	3-H*	5-H*	6-H*	17-H <sub>2</sub>	18-H <sub>2</sub>	-COOCH <sub>3</sub>	Acetat	1'-H
12a†		3.84(m)	3.20(d)*	2.69(d)*	4.87/4.98(m)	1.13(s)	3.69(s)		
17c†		3.66(m)	3.02(d)*	2.66(d)*	4.87/4.99(m)	1.12(s)		1.97, 1.98, 2.03(s)	4.60(d)*
13b†	6.32(d)†	5.90(dd)†	4.21(d)†	3.24(d)*	2.73(d)*	5.00/5.20(m)	1.15(s)	3.72(s)	1.95(s)
18a†	6.40(d)†	6.09(dd)†	4.14(d)†	3.29(d)*	2.69(d)*	4.95/5.24(m)	1.33(s)		
18b†	6.32(d)†	6.04(dd)†	4.08(d)†	3.24(d)*	2.67(d)*	4.86/5.20(m)	1.23(s)	3.71(s)	
18c†	6.28(d)†	5.89(dd)†	4.04(d)†	3.24(d)*	2.74(d)*	4.95/v(m)	1.23(s)		2.01, 2.05, 2.06, 2.10(s)
18d†	6.26(d)†	5.88(dd)†	4.04(d)†	3.28(d)*	2.72(d)*	4.99/v(m)	1.18(s)	3.71(s)	2.03, 2.05, 2.09, 2.10(s)
14b†		3.80(m)	3.25(d)*	2.69(d)*	4.97/5.13(m)	1.14(s)	3.72(s)	2.03(s)	
19b†		v	3.22(d)*	2.58(d)*	4.85/5.17(m)	1.14(s)	3.70(s)		
19c†		3.69(m)	3.06(d)*	2.62(d)*	4.97/v(m)	1.13(s)		2.02, 2.05, 2.06, 2.09(s)	4.61(d)*
19d†		v	3.09(d)*	2.62(d)*	4.97/5.15(m)	1.08(s)	3.69(s)	2.02, 2.04, 2.07, 2.10(s)	4.59(d)*
13c†	6.38(d)†	5.86(dd)†	5.34(d)†	3.32(d)*	2.76(d)*	4.97/5.27(m)	1.15(s)	3.75(s)	2.13(s)
20b†	6.36(d)†	5.88(dd)†	4.18(d)†	3.28(d)*	2.72(d)*	4.97/5.34(m)	1.13(s)	3.76(s)	
20c†	6.40(d)†	5.90(dd)†	5.35(d)†	3.31(d)*	2.76(d)*	5.01/5.29(m)	1.21(s)		2.03, 2.05, 2.08, 2.10, 2.15(s)
20d†	6.36(d)†	5.87(dd)†	5.32(d)†	3.33(d)*	2.72(d)*	5.00/v(m)	1.14(s)	3.76(s)	2.01, 2.04, 2.06, 2.08, 2.12(s)
14c†		4.97(m)	3.18(d)*	2.68(d)*	4.95/5.27(m)	1.06(s)	3.72(s)	2.12(s)	
21b†		3.82(m)	3.24(d)*	2.59(d)*	4.94/5.31(m)	1.08(s)	3.71(s)		
21c†		5.00(m)	3.17(d)*	2.64(d)*	5.01/5.26(m)	1.12(s)		2.02, 2.05, 2.06, 2.07, 2.15(s)	4.64(d)*
15a†	5.66(m)	5.85(m)	2.77(d)†	2.55(d)†	4.85/5.18(m)	1.14(s)	3.70(s)		
15b†	5.66(m)	5.85(m)	2.74(d)†	2.52(d)†	4.85/5.18(m)	1.18(s)			
16†	5.69(m)	5.84(m)	2.80(d)†	2.64(d)†	1.03(s, CH <sub>3</sub> )	1.29(s)	3.71(s)		
22a†	5.67(m)	5.86(m)	2.76(d)†	2.55(d)†	4.97/5.34(m)	1.19(s)			4.51(d)*
22b†	5.68(m)	5.87(m)	2.78(d)†	2.58(d)†	4.97/5.34(m)	1.14(s)	3.72(s)		4.42(d)*
22c†	5.68(m)	5.84(m)	2.79(d)†	2.64(d)†	5.03/5.26(m)	1.27(s)		1.99, 2.02, 2.04, 2.06(s)	4.66(d)*
22d†	5.67(m)	5.83(m)	2.81(d)†	2.60(d)†	5.02/5.25(m)	1.20(s)	3.72(s)	1.99, 2.01, 2.04, 2.06(s)	4.65(d)*
23c†	6.27(d)†	5.90(dd)†	4.06(d)†	3.24(d)*	2.70(d)*	v/v	1.23(s)	2.01-2.08(s)	4.62(d)*

u. 4.65(d)\*

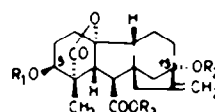
† IN CDCl<sub>3</sub>; ‡ in D<sub>2</sub>O-Aceton + 10% D<sub>2</sub>O; v verdeckt; \*J = 10.5 Hz; †J = 7.0 Hz; ‡J = 9.0 Hz; §J = 9.0 und 3.5 Hz; ¶J = 3.5 Hz; †J = 10.0 Hz; \*J = 7.0 Hz. \*Zur Bezeichnung des Gibberellin-Gerüsts vgl. Lit.<sup>12</sup>



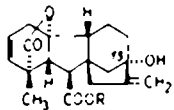
R  
12a CH<sub>3</sub>  
12b H



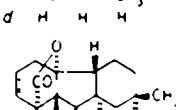
R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> R<sub>3</sub>  
13a H H CH<sub>3</sub>  
13b H Ac CH<sub>3</sub>  
13c Ac H CH<sub>3</sub>  
13d H H H



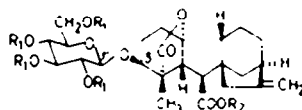
R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> R<sub>3</sub>  
14a H H CH<sub>3</sub>  
14b H Ac CH<sub>3</sub>  
14c Ac H CH<sub>3</sub>  
14d H H H



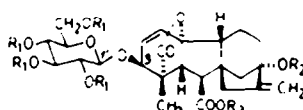
R  
15a CH<sub>3</sub>  
15b H



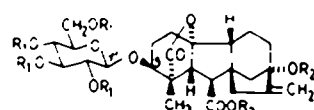
16



R<sub>1</sub> R<sub>2</sub>  
17a H H  
17b H CH<sub>3</sub>  
17c Ac H  
17d Ac CH<sub>3</sub>



R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> R<sub>3</sub>  
18a H H H  
18b H H CH<sub>3</sub>  
18c Ac Ac H  
18d Ac Ac CH<sub>3</sub>  
18e Ac H H  
18f Ac H CH<sub>3</sub>



R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> R<sub>3</sub>  
19a H H H  
19b H H CH<sub>3</sub>  
19c Ac Ac H  
19d Ac Ac CH<sub>3</sub>  
19e Ac H H  
19f Ac H CH<sub>3</sub>

um 9–10 Hz zu tieferen Feldern erkennen. Die  $\beta$ -glucosidische Verknüpfung folgt aus dem Signal des 1'-Protons bei 4.63 (20c,d) bzw. 4.52 ppm (20b) (J = 7.0 Hz). In den Massenspektren der Verbindungen 20b–e konnten die errechneten Molekülmassen gefunden werden.

In analoger Weise wie 20a stellten wir ausgehend von O(3)-Acetyl-GA<sub>1</sub>-methylester (14c)<sup>23</sup> das GA<sub>1</sub>-O(13)- $\beta$ -D-glucopyranosid (21a) (Fp. 178–180°) in 6.7% Ausbeute dar. Das daraus gewonnene Pentaacetat (21c) (Fp. 244–246°) zeigt im Massenspektrum das erwartete Molekülion bei

719 bzw. 720 *m/e*. Das NMR-Spektrum beweist mit einem Signal bei 5.00 ppm die 3-Acetoxygruppe sowie mit dem Dublett bei 4.64 ( $J = 7.0$  Hz) die  $\beta$ -glucosidische Verknüpfung. Die Verschiebung der 17- $H_2$ -Signale durch den benachbarten Glucosidrest beträgt im Falle des Methylesters **21b** 9 bzw. 12 Hz gegenüber dem O(3)-Glucosid **19b** (vgl. Tabelle 1).

Mit einer bemerkenswert hohen Ausbeute von 46.5% konnten wir die 13-Hydroxygruppe des  $GA_1$ -methylesters (**15a**)<sup>24</sup> zum  $GA_1$ -O(13)- $\beta$ -D-glucopyranosid (**22a**) glucosylieren. Auch hier erkennt man die O(13)-Glucosidverknüpfung an der Verschiebung der Methylenprotonen um 12 bzw. 16 Hz gegenüber **15a**. Das Tetraacetat (**22c**) zeigt im Massenspektrum das errechnete Molekülion bei 659 bzw. 660 *m/e*. Im NMR-Spektrum findet sich das  $\beta$ -glucosidische 1'-Proton bei 4.66 ppm ( $J = 7.0$  Hz).

#### $GA_1$ -O(3,13)-di- $\beta$ -D-glucopyranosid (**23a**)

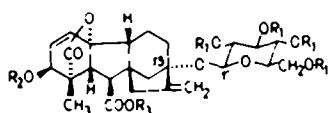
Die Umsetzung von  $GA_1$ -methylester **13a** nach Koenigs-Knorr zu einem Gemisch aus  $GA_1$ -methylester-O(3)- und -O(13)-tetraacetylglucopyranosid (**18f** bzw. **20e**) und dessen nochmalige Glucosylierung und Aufarbeitung nach Schema 1 lieferte neben den beiden Monoglucosiden **18a** und **20a** das  $GA_1$ -O(3,13)-di- $\beta$ -D-glucopyranosid (**23a**). Seine Struktur wurde durch das NMR-Spektrum des Octoacetats **23c** (Fp. 163–164°) bewiesen. Ausser den Signalen des intakten  $GA_1$ -Gerüsts wurden zwei sich überlagernde Dubletts (= 2 Protonen) bei 4.62 und 4.65 ppm ( $J = 7.0$  Hz) gefunden, die den 1'-Protonen der Glucose zugeordnet werden konnten. Das 3-Proton bei 4.06 ppm zeigt die O(3)-glucosidische Verknüpfung an. Die Integration der Signale verdeutlichte, dass die Glucoseprotonen gegenüber den  $GA_1$ -Protonen doppelt

vorhanden sind. Im Anionenmassenspektrum des Octoacetats **23c** und seines Methylesters **23d** konnten die Molekülionen von 1006 bzw. 1020 *m/e* nachgewiesen werden.

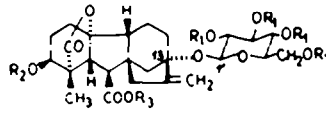
#### DISCUSSION

Die geringen Ausbeuten bei der Glucosylierung der 3-Hydroxygruppe von  $GA_1$  (**12b**),  $GA_1$  (**13d**) und  $GA_1$  (**14d**) mit 10.1%, 5.7% bzw. 10.5% deuten auf starke sterische Hinderung der Reaktion hin, die bei sekundären Alkoholen an Ringsystemen erklärlich ist.<sup>17</sup> Hinzu kommt im Falle der Gibberelline, dass die 3 $\beta$ -Hydroxygruppe axial (bei  $GA_1$  quasiäquatorial) angeordnet ist, wodurch die Reaktivität weiter herabgesetzt werden dürfte.<sup>15</sup> Bemerkenswerterweise ist demgegenüber die Glucose in den bisher aus Pflanzenmaterial isolierten Gibberellin-O- $\beta$ -D-glucopyranosiden **1**, **2**, **3**, **5** und **6** mit Ausnahme des  $GA_1$ -O(3)- $\beta$ -D-glucopyranosids **4** mit einer äquatorialen Hydroxygruppe verknüpft.

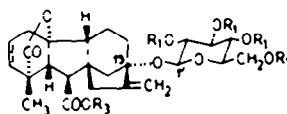
Die vergleichsweise hohen Ausbeuten bei der Glucosylierung der tertiären 13-Hydroxygruppe der Gibberelline  $GA_1$  (**13d**),  $GA_1$  (**14d**) und  $GA_1$  (**15b**) mit 6.7%, 6.7% bzw. 46.5% stehen im Widerspruch zur erwarteten grösseren sterischen Hinderung.<sup>17,18</sup> Zwar ist der 13-OH-Gruppe eine äquatoriale Konfiguration zuzuordnen, jedoch dürfte der Hauptgrund für die Herabsetzung der sterischen Hinderung in einer  $\pi$ -Komplex-Bildung des Silberkatalysators mit der benachbarten Methylengruppe und der damit verbundenen räumlichen Fixierung der Reaktanten liegen. Ähnliche Ursachen wurden schon bei der Quecksilber-katalysierten Entacetylierung von 13-Acetoxy-gibberellinen diskutiert<sup>25</sup> und sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.



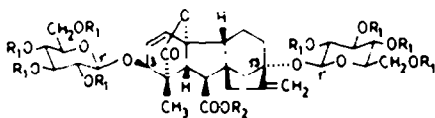
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
20a	H	H	H
20b	H	H	CH <sub>3</sub>
20c	Ac	Ac	H
20d	Ac	Ac	CH <sub>3</sub>
20e	Ac	H	CH <sub>3</sub>



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
21a	H	H	H
21b	H	H	CH <sub>3</sub>
21c	Ac	Ac	H
21d	Ac	Ac	CH <sub>3</sub>



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
22a	H	H
22b	H	CH <sub>3</sub>
22c	Ac	H
22d	Ac	CH <sub>3</sub>



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
23a	H	H
23b	H	CH <sub>3</sub>
23c	Ac	H
23d	Ac	CH <sub>3</sub>

O(13)-Gibberellin- $\beta$ -D-glucopyranoside wurden aus Pflanzenmaterial bisher noch nicht isoliert, sie stellen einen neuen Strukturtyp von Gibberellinlucosiden dar. Insgesamt gesehen kommen O-Glycoside tertiärer Hydroxygruppen in der Natur selten vor. Die Isolierung eines entsprechenden O(13)-glycosylierten Kauranderivats (Steviosid)<sup>26</sup> lässt allerdings auch das natürliche Vorkommen von Gibberellin-O(13)-glucosiden möglich erscheinen. In jüngster Zeit wurde die Bildung von GA<sub>4</sub>-O(13)-glucosid (22a) aus exogen appliziertem GA<sub>4</sub> (15b) in keimenden Bohnensamen wahrscheinlich gemacht.<sup>27</sup> Gleiches gilt für GA<sub>1</sub>-O(3)-glucosid (19a), dessen Auftreten ebenfalls nach Verfütterung von GA<sub>1</sub> (13d) an verschiedene Pflanzen gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte.<sup>28</sup>

Über das unterschiedliche Verhalten der synthetisierten O(3)- und O(13)-Gibberellin- $\beta$ -D-glucopyranoside in biochemischer und physiologischer Hinsicht wird an anderer Stelle berichtet.<sup>29</sup>

### EXPERIMENTELLES

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Böetius bestimmt und sind korrigiert. Die Drehwerte wurden in äthanolischer Lösung gemessen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem 100-MHz-Varian-Gerät, die der Anionen- (M<sup>-</sup>) und Kationen- (M<sup>+</sup>) Massenspektren mit dem Massenspektrograph nach M. v. Ardenne. Für säulenchromatographische Trennungen benutzten wir "Kieselgel Woelm für Verteilungschromatographie".

#### Allgemeine Arbeitsvorschriften

1. *Glucosylierung.* 1.1. 1.0 mMol Aglucon (a) wurde in 0.8–2.0 ml Dioxan gelöst und mit 8.0–12.0 ml Benzol versetzt. Nach Zugabe von 1.5–2.5 mMol  $\alpha$ -Acetobromglucose (b) und 1.5–3.0 mMol Silberoxid destillierte man 1 bis 2 ml Benzol ab und schüttelte anschließend 24 h. bei Raumtemp. Hierauf wurde nach Zugabe von weiteren 0.5 bis 1.5 mMol b (insgesamt 2.5–3.5 mMol) und 1.0–2.0 mMol Silberoxid (insges. 3.0–4.0 mMol) erneut 1–2 ml Benzol abdestilliert und 24 h. geschüttelt. Danach wurde abfiltriert, gewaschen, i. Vac. eingedampft und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/KOH gut getrocknet.

1.2 In einigen Versuchen wurde die Reaktion mit den beschriebenen Mengenverhältnissen (vgl. 1.1) in 10–12 ml Diäthyläther/mMol Aglucon bei Raumtemp. durchgeführt. Auch hier wurde nach 24 h. Schütteln erneut  $\alpha$ -Acetobromglucose und Silberoxid zugegeben und weiter 24 h. geschüttelt. Als Trocknungsmittel setzten wir CaH<sub>2</sub> zu. Die Aufarbeitung erfolgte nach 1.1.

2. *Entacetylierung.* Das gut getrocknete Rohprodukt der Glucosylierung (c) wurde in absol. Methanol gelöst und mit 0.5 Äquivalent (0.5 n) Natriummethylat versetzt.<sup>30</sup> Bei Raumtemp. ist die Entacetylierung sekundärer Acetoxygruppen nach 30 Min. vollständig. Für die Entacetylierung tertiärer Acetoxygruppen (z. B. O(13)-Acetyl-GA<sub>1</sub>-methylster (13b)) muss die Reaktionszeit auf 6 h. erhöht werden. Die Reaktion wird mit AcOH abgestoppt.

Nach Einengen der leicht essigsäuren Lösung i. Vac. wird mit H<sub>2</sub>O versetzt und nacheinander 3 mal mit Essigester und 5 mal mit n-Butanol extrahiert. Während der Essigester-Extrakt das nicht umgesetzte entacetylierte Aglucon enthielt, fand sich im n-Butanol-Extrakt der Glucosidmethylster d, der entweder säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch von Chloroform mit steigenden Mengen Methanol (5%-Schritte) gereinigt oder unmittelbar entmethyliert wurde.

Im Falle von GA<sub>4</sub> (12b) und GA<sub>1</sub> (15b) wird bereits mit Essigester ein grosser Anteil der Glucosidmethylster (17b) und (22b) extrahiert. Hier wurden Essigester- und n-Butanol-Extrakte vereinigt und säulenchromatographisch aufgetrennt.

3. *Entmethylierung.* Das Gibberellinmethylsterglucosid d wurde in Hexamethylphosphorsäuretriämid (HMPT) gelöst (ca. 1 ml/100 mg) und unter Argon bei Raumtemp. mit 5.0–6.0 Äquivalenten n-Propyllithiummercaptop<sup>31</sup> versetzt. Nach 2.5–3.0 h. wurde in einen kleinen Überschuss von eiskalter 0.5 n HCl eingegossen und mit Essigester 2 mal vorextrahiert. Nachfolgende

5 malige n-Butanol-Extraktion ergab eine das saure Gibberellinlucosid e enthaltende Fraktion, die nach Neutralisation i. Vac. eingengt wurde. Die anschliessende säulenchromatographische Reinigung erfolgte an Kieselgel mit einem Gemisch von Chloroform und bis 30% steigenden Methanolen, denen progressiv bis 6% Eisessig zugesetzt wurde. Für polare Gibberellinlucoside empfiehlt sich nach dieser Reinigung zur Abtrennung von Kieselgel eine anschliessende Chromatographie an DEAE-Sephadex A 25.<sup>30</sup>

GA<sub>4</sub>-O(3)- $\beta$ -D-glucopyranosid (17a). 700 mg GA<sub>4</sub>-methylster (12a) wurden mit insgesamt 2.5 g  $\alpha$ -Acetobromglucose und 2.0 g Silberoxid nach Vorschrift 1.1 umgesetzt. Die Entacetylierung nach Vorschrift 2 lieferte 1.1 g Rohprodukt (Essigester- und n-Butanol-Extrakte vereinigt), aus dem durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit 5% Methanol in Chloroform 460 mg 12a zurückgewonnen wurden und bei 15% Methanol in Chloroform 130 mg (12.8% d.Th.) GA<sub>4</sub>-methylster-O(3)- $\beta$ -D-glucopyranosid (17b) isoliert werden konnten. C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>10</sub> (508.6), M<sup>+</sup> = 508, M = 507 m/e; IR (KBr): 1725 sh. 1740 (Ester-CO), 1778 ( $\gamma$ -Lacton-CO), 3400–3500 br. (OH) cm<sup>-1</sup>;  $[\alpha]_D^{25}$  + 17.6° (0.55). Die Entmethylierung von 17b (121 mg) nach Vorschrift 3 ergab nach Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel mit Chloroform: Methanol: Eisessig (20:5:1) 85 mg (10.5% d.Th.) GA<sub>4</sub>-O(3)- $\beta$ -D-glucopyranosid 17a. C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>10</sub> (494.5),  $[\alpha]_D^{25}$  + 5.5° (0.36). 63 mg 17a wurden mit Pyridin/Acetanhydrid acetyliert und ergaben nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit Chloroform: Essigester 55 mg Tetraacetat 17e. C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>14</sub> (662.7), Ber. C, 59.87; H, 6.40; Gef. C, 59.55; H, 6.40%; M<sup>+</sup> = 662, M = 661 m/e; Fp. 235–238°;  $[\alpha]_D^{25}$  – 17.6° (0.38); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1712 (Säure-CO), 1740–1770 (Acetyl-CO), 1775 sh. ( $\gamma$ -Lacton-CO) cm<sup>-1</sup>; NMR-Daten s. Tabelle 1. Die Acetylierung von 9 mg 17b ergab 9 mg Tetraacetylmethylster 17d. C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>14</sub> (676.7), M<sup>+</sup> = 676, M = 675 m/e; IR (CHCl<sub>3</sub>): 1740 (Ester-CO), –1770 sh. (Acetyl-CO,  $\gamma$ -Lacton) cm<sup>-1</sup>, keine OH-Bande.

GA<sub>1</sub>-O(3)- $\beta$ -D-glucopyranosid (18a). 6.83 g O(13)-Acetyl-GA<sub>1</sub>-methylster (13b)<sup>31</sup> wurden gemäss Vorschrift 1.2 mit insgesamt 24.0 g  $\alpha$ -Acetobromglucose und 15.0 g Silberoxid umgesetzt. Die Säulenchromatographie der Reaktionsmischung an Kieselgel lieferte neben unverändertem 13b (5.2 g) eine mit 18d angereicherte Fraktion (1.25 g), deren Entacetylierung (Vorschrift 2) und Chromatographie mit Chloroform: Methanol (80:20) 534 mg (6.0% d. Th.) GA<sub>1</sub>-methylster-O(3)- $\beta$ -D-glucopyranosid (18b) lieferte. C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>11</sub> (522.6), M<sup>+</sup> = 522 m/e;  $[\alpha]_D^{25}$  + 54.5° (0.33), IR (KBr): 1730 (Ester-CO), 1770 ( $\gamma$ -Lacton-CO), 3450 br. (OH) cm<sup>-1</sup>; NMR-Daten s. Tabelle 1 (IR- und NMR-Spektren ident. mit Lit.<sup>31</sup>). Entmethylierung von 18b (530 mg) nach Vorschrift 3 und anschliessende Chromatographie an Kieselgel ergab mit Chloroform: Methanol: Eisessig (80:30:1) 480 mg (5.7% d. Th.) GA<sub>1</sub>-O(3)- $\beta$ -D-glucopyranosid (18a), C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>11</sub> (508.5), Ber. C, 56.08; H, 6.60; C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>11</sub> × 1.5 H<sub>2</sub>O; Gef. C, 55.93; H, 6.46; 6.72%;  $[\alpha]_D^{25}$  + 58.5° (0.39); IR (KBr): 1718 (Säure-CO), 1740–1760 ( $\gamma$ -Lacton-CO), 3400–3500 br. (OH) cm<sup>-1</sup>; NMR-Daten s. Tabelle 1 (identisch mit auth. 18a<sup>31</sup>). Nach der Acetylierung von 18a (450 mg, 30 Min. Raumtemp.) und anschliessender Chromatographie konnten mit Chloroform: Essigester (90:10) 5 mg Pentaacetat 18e (0.8% d. Th.) isoliert werden. C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>15</sub> (718.7), M<sup>+</sup> = 718 m/e; Fp. 238–241°;  $[\alpha]_D^{25}$  + 78.5° (0.32); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1091 (tert.-OAc), 1715 (Säure-CO), 1740–1760 (Acetyl-CO), 1776 sh. ( $\gamma$ -Lacton-CO) cm<sup>-1</sup>. Mit Chloroform: Essigester (50:50) wurden 480 mg (80% d. Th.) Tetraacetat 18e eluiert. C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>15</sub> (676.7), Ber. C, 58.63; H, 5.96; Gef. C, 58.33; H, 5.30%; M<sup>+</sup> = 676 m/e; Fp. 153–155°;  $[\alpha]_D^{25}$  – 61.7° (0.42); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1100 (tert. OH), 1715 (Säure-CO), 1740–1765 (Acetyl-CO), 1775 sh. ( $\gamma$ -Lacton-CO), 3605 (tert. OH) cm<sup>-1</sup>; NMR-Daten s. Tabelle 1 (ident. mit 18e aus authent. 18a<sup>31</sup>). Methylierung von 18e mit Diazomethan ergab den Tetraacetylmethylster 18f. C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>15</sub> (690.7) M<sup>+</sup> = 690, M = 690 m/e;  $[\alpha]_D^{25}$  + 51.0° (0.63); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1100 (tert. OH), 1740–1770 (Ester- und Acetyl-CO), 1778 sh. ( $\gamma$ -Lacton-CO), 3600 (tert. OH) cm<sup>-1</sup>. Aus dem Pentaacetat 18e wurde mit Diazomethan der Pentaacetylmethylster 18d hergestellt. C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>15</sub> (732.7), M<sup>+</sup> = 732, M = 732 m/e;  $[\alpha]_D^{25}$  + 71.0° (0.43); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1090 (tert. OAc), 1735–1760 (Ester- und Acetyl-CO), 1770 sh. ( $\gamma$ -Lacton-CO) cm<sup>-1</sup>, keine OH-Bande. Ein paralleler Glucosylierungsansatz mit 6.83 g O(13)-Acetyl-GA<sub>1</sub>-methylster (13b)

nach Vorschrift 1.1 ergab 480 mg (5.4% d. Th.) GA<sub>1</sub>-methylester-O(3)-β-D-glucopyranosid (**18b**).

GA<sub>1</sub>-O(3)-β-D-glucopyranosid (**19a**). 1.4 g O(13)-Acetyl-GA<sub>1</sub>-methylester (**14b**)<sup>21</sup> wurden nach Vorschrift 1.1 mit 2.6 g α-Acetobromglucose und 1.4 g Silberoxid umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel ergab mit Chloroform eine mit **19a** angereicherte Fraktion A (850 mg) und mit 20% Essigester in Chloroform eine Fraktion B (1.3 g), aus der durch wiederholte Chromatographie 1.0 g **14b** zurückgewonnen werden konnten. Die Entacetylierung der Fraktion A nach Vorschrift 2 ergab nach chromatographischer Reinigung (20% Methanol in Chloroform) 240 mg (13.3% d. Th.) GA<sub>1</sub>-methylester-O(3)-β-D-glucopyranosid (**19b**). C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>11</sub> (524.6), M<sup>+</sup> = 524, M = 523 m/e, Fp. 220–223°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 29.5° (0.37); IR (KBr): 1740–1775 (Ester- und γ-Lacton-CO), 3400–3500 br. (OH) cm<sup>-1</sup>. NMR-Daten s. Tabelle 1.

Entmethylierung von **19b** (230 mg) nach Vorschrift 3 lieferte nach Säulenchromatographie mit Chloroform:Methanol:Eisessig (80:20:5) 180 mg (10.7% d. Th.) GA<sub>1</sub>-O(3)-β-D-glucopyranosid (**19a**). C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>11</sub> (510.6); [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 22.3° (0.50). Nach Acetylierung (14 Tage, Raumtemp.) von 120 mg **19a** erhielt man durch Säulenchromatographie 72 mg (47% d. Th.) Tetraacetat **19c** [C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>O<sub>15</sub> (678.7), M<sup>+</sup> = 678, M = 677 m/e; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 26.8° (0.42); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1098 (*tert.* OH), 1715 (Säure-CO), 1740–1760 (Acetyl-CO), 1770 (γ-Lacton-CO), 3500 br. (OH), 3605 (*tert.* OH) cm<sup>-1</sup>; (NMR-Daten s. Tabelle 1)] und 36 mg (21% d. Th.) Pentaacetat **19c** [C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>O<sub>16</sub> (720.7), M<sup>+</sup> = 720, M = 719 m/e, Fp. 243–245°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 40.0° (0.36); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1092 (*tert.* OAc), 1715 (Säure-CO), 1740–1770 (Acetyl- und γ-Lacton-CO) cm<sup>-1</sup>]. Mit Diazomethan konnte der Tetraacetylmethylester **19c** hergestellt werden. C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>O<sub>16</sub> (692.7), M<sup>+</sup> = 692, M = 691 m/e, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 36.9° (0.41); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1097 (*tert.* OH), 1730–1760 (Ester-CO, Acetyl-CO), 1770 sh. (γ-Lacton-CO), 3605 (*tert.* OH) cm<sup>-1</sup>. Methylierung des Pentaacetats **19c** mit Diazomethan führte zum Methylester **19d**. C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O<sub>16</sub> (734.8), Ber. C 58.90; H, 6.32; Gef. C, 58.55; H, 6.46%; M<sup>+</sup> = 734, M = 733 m/e; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 47.2° (0.55); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1090 (*tert.* OAc), 1740–1760 (Ester- und Acetyl-CO), 1770 (γ-Lacton-CO) cm<sup>-1</sup>, keine OH-Bande. NMR-Daten s. Tabelle 1.

GA<sub>1</sub>-O(13)-β-D-glucopyranosid (**20a**). a) 8.36 g O(3)-Acetyl-GA<sub>1</sub>-methylester (**13c**)<sup>21</sup> wurden nach Vorschrift 1.1 mit insgesamt 27.6 g α-Acetobromglucose und 23.0 g Silberoxid umgesetzt. Von dem nach Entacetylierung (Vorschrift 2) gewonnenen Rohextrakt (1.4 g), der den Glucosidmethylester **20b** enthielt, wurden 1.1 g sofort nach Vorschrift 3 entmethyliert sowie durch Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform:Methanol:Eisessig (80:30:2) und anschließend an DEAF-Sephadex A 25 gereinigt. Dabei erhielt man 700 mg **20a** (6.7% d. Th.). C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>11</sub> (508.5), Ber. C, 56.08; H, 6.60; C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>11</sub> × 1.5 H<sub>2</sub>O, Gef. C, 55.58; H, 6.43%; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 65.2° (0.37); IR (KBr): 1710 (Säure-CO), 1768 (γ-Lacton-CO), 3400–3500 br. (OH) cm<sup>-1</sup>. Acetylierung von **20a** (150 mg) bei Raumtemp. (30 Min.) führte zum Pentaacetat **20c** (130 mg). C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O<sub>16</sub> (718.7), M<sup>+</sup> = 718 m/e; Fp. 133–136°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 100.0° (0.52); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1023 (*sec.* OAc), 1095 (*tert.* O-Gluc.), 1715 (Säure-CO), 1740–1760 (Acetyl-CO), 1780 (γ-Lacton-CO) cm<sup>-1</sup>. NMR-Daten s. Tabelle 1. Acetylierung von 300 mg Rohprodukt **20b** ergab nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform 276 mg Pentaacetylmethylester **20d**. C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O<sub>16</sub> (732.7), M<sup>+</sup> = 732, M = 732 m/e; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 93.0° (0.43); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1023 (*sec.* OAc), 1095 (*tert.* O-Gluc.), 1738–1760 (Ester- und Acetyl-CO), 1780 (γ-Lacton-CO) cm<sup>-1</sup>, keine OH-Bande. NMR-Daten s. Tabelle 1.

(b) Die Umsetzung von 4.8 g O(3)-Acetyl-GA<sub>1</sub>-methylester (**13c**) nach Vorschrift 1.2 sowie anschließende Entacetylierung (Vorschrift 2) und Säulenchromatographie mit Chloroform:Methanol (80:30) ergab 420 mg (6.8% d. Th.) GA<sub>1</sub>-glucosidmethylester **20b**. C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O<sub>16</sub> (522.6), M<sup>+</sup> = 522 m/e; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 66.4° (0.39). NMR-Daten s. Tabelle 1. Acetylierung von **20b** führte zum Pentaacetylmethylester **20d**, der sich mit obiger Verbindung als identisch erwies.

GA<sub>1</sub>-O(13)-β-D-glucopyranosid (**21a**). 4.04 g O(3)-Acetyl-GA<sub>1</sub>-methylester (**14c**)<sup>21</sup> wurden nach Vorschrift 1.1 mit insgesamt 17.0 g α-Acetobromglucose und 8.0 g Silberoxid umgesetzt. Entacetylierung nach Vorschrift 2 ergab im Essigesterextrakt 2.6 g GA<sub>1</sub>-methylester (**14a**) und 2.0 g n-Butanol-Rohextrakt, der den Glucosidmethylester **21b** enthielt. Reinigung von 1.0 g Rohextrakt

an Kieselgel lieferte mit Chloroform:Methanol (80:20) 200 mg (7.6% d. Th.) sauberes GA<sub>1</sub>-methylester-O(13)-β-D-glucopyranosid (**21b**). C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O<sub>16</sub> (524.6), M<sup>+</sup> = 524, M = 523 m/e; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 36.3° (0.47); IR (KBr): 1740–1770 (Ester- und γ-Lacton-CO), 3400–3500 br. (OH) cm<sup>-1</sup>. NMR-Daten s. Tabelle 1. Entmethylierung der 2. Hälfte des n-Butanol-Extraktes (1.0 g) ergab nach Kieselgelchromatographie mit Chloroform:Methanol:Eisessig (80:20:5) und nachfolgender DEAF-Sephadex-A25-Chromatographie 170 mg (6.7% d. Th.) GA<sub>1</sub>-O(13)-β-D-glucopyranosid (**21a**). C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>11</sub> (510.6); Fp. 178–180°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 28.8° (0.38); IR (KBr): 1745–1765 (Ester- und γ-Lacton-CO), 3400–3500 br. (OH) cm<sup>-1</sup>. Acetylierung von **21a** (150 mg) liefert bereits nach 30 Min. bei Raumtemp. quantitativ das Pentaacetat **21c** (170 mg). C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O<sub>16</sub> (720.7), Ber. C, 58.38; H, 6.16; Gef. C, 57.87; H, 6.20%; M<sup>+</sup> = 720, M = 719 m/e; Fp. 244–246°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 52.1° (0.39); IR (CHCl<sub>3</sub>): 976 (*sec.* OAc), 1095 (*tert.* O-Gluc.), 1716 (Säure-CO), 1740–1760 (Acetyl-CO), 1775 (γ-Lacton-CO), cm<sup>-1</sup>. NMR-Daten s. Tabelle 1. Acetylierung von **21b** (150 mg) führt ebenfalls in rascher Reaktion zum Pentaacetylmethylester **21d**. C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O<sub>16</sub> (734.8), M<sup>+</sup> = 734 m/e; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 56.5° (0.43); IR (CHCl<sub>3</sub>): 975 (*sec.* OAc), 1096 (*tert.* O-Gluc.), 1730 (Ester-CO), 1740–1760 (Acetyl-CO), 1770 (γ-Lacton-CO) cm<sup>-1</sup>, keine OH-Bande.

GA<sub>1</sub>-O(13)-β-D-glucopyranosid (**22a**). 3.44 g GA<sub>1</sub>-methylester (**15a**)<sup>22</sup> wurden nach Vorschrift 1.1 mit insgesamt 13.0 g α-Acetobromglucose und 7.0 g Silberoxid umgesetzt. Entacetylierung (Vorschrift 2) lieferte 5.3 g Rohprodukt (Essigester- und Butanol-Extrakte vereinigt); dessen säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel ergab mit 5% Methanol in Chloroform 450 mg (13.1% d. Th.) GA<sub>1</sub>-methylester (**15a**), mit 10% Methanol in Chloroform 412 mg (12.0% d. Th.) Keton **16** [Fp.: 155–158°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 60.6° (0.38); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1730 (Keton), 1775 cm<sup>-1</sup> (γ-Lacton-CO), keine OH-Bande. (vgl. Lit.<sup>23</sup>)] und mit 15–20% Methanol in Chloroform 3.1 g (62.0% d. Th.) GA<sub>1</sub>-methylester-O(13)-β-D-glucopyranosid (**22b**). C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O<sub>16</sub> (506.5), M<sup>+</sup> = 506, M = 506; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 24.3° (0.49); IR (KBr): 1738 (Ester-CO), 1775 (γ-Lacton-CO), 3400–3450 br. (OH) cm<sup>-1</sup>. NMR-Daten s. Tabelle 1. 1.1 g **22b** wurden nach Vorschrift 3 entmethyliert und ergaben nach Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform:Methanol:Eisessig (80:20:2) 740 mg (46.5% d. Th.) GA<sub>1</sub>-O(13)-β-D-glucopyranosid (**22a**). C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>10</sub> (492.5); [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> – 31.5° (0.48) IR (KBr): 1715, 1720 (Säure-CO), 1768 (γ-Lacton-CO), 3400–3500 br. (OH) cm<sup>-1</sup>. NMR-Daten s. Tabelle 1. Acetylierung von 175 mg **22a** mit Pyridin/Acetanhydrid lieferte nach Chromatographie 165 mg Tetraacetat **22c**. C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O<sub>16</sub> (660.6), M<sup>+</sup> = 660, M = 659 m/e; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> – 1.8° (0.47). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1714 (Säure-CO), 1740–1770 (Acetyl-CO), 1775 sh. (γ-Lacton-CO) cm<sup>-1</sup>. NMR-Daten s. Tabelle 1. Bei Acetylierung von 356 mg **22b** erhielten wir nach Chromatographie 390 mg Tetraacetylmethylester **22d**. C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O<sub>16</sub> (674.7), Ber. C, 60.58; H, 6.28; Gef. C, 60.27; 60.50; H, 6.16, 6.39%; M<sup>+</sup> = 674, M = 673 m/e; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> – 7.9° (0.58). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1734 sh. (Ester-CO), 1740–1770 (Acetyl-CO), 1778 sh. (γ-Lacton-CO) cm<sup>-1</sup>, keine OH-Bande. NMR-Daten s. Tabelle 1.

GA<sub>1</sub>-O(3,13)-di-β-D-glucopyranosid (**23a**). 9.0 g GA<sub>1</sub>-methylester (**13a**) wurden nach Vorschrift 1.1 mit 26.0 g α-Acetobromglucose und 18.0 g Silberoxid umgesetzt. Durch Kieselgelchromatographie der Reaktionsmischung wurde eine Rohfraktion (5.0 g) mit einem Gemisch aus GA<sub>1</sub>-O(3)- und GA<sub>1</sub>-O(13)-β-D-tetraacetylglycopyranosid (**20e**, **18f**) gewonnen, die nochmals mit 15.0 g α-Acetobromglucose und 10.0 g Silberoxid umgesetzt wurde. Die Entacetylierung ergab nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform:Methanol (80:20) 980 mg eines Gemisches von GA<sub>1</sub>-methylester-O(3)-β-D-glucopyranosid (**18b**) und dem O(13)-Isomeren (**20b**), mit Chloroform:Methanol:Eisessig (60:40:1) 942 mg GA<sub>1</sub>-methylester-O(3,13)-di-β-D-glucopyranosid (**23b**) als Rohprodukt. Seine Entmethylierung nach Vorschrift 3 und anschließende Chromatographie des sauren n-Butanol-Extraktes lieferte mit Chloroform:Methanol:Eisessig (70:30:12) 500 mg **23a**, das zur weiteren Reinigung acetyliert wurde und 85 mg (0.33% d. Th.) GA<sub>1</sub>-O(3,13)-di-β-D-tetraacetylglycopyranosid (**23c**) ergab. C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>18</sub> (1006.9), Ber. C, 55.1; H, 5.88; C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>18</sub> × H<sub>2</sub>O, Gef. C, 55.90; H, 5.81%; M<sup>+</sup> (1006), 988 (M–H<sub>2</sub>O) m/e; Fp. 163–164°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 88.5° (0.63); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1095 (*tert.* O-Gluc.), 1715 (Säure-CO), 1740–1770 (Acetyl-CO), 1780 (γ-Lacton-CO) cm<sup>-1</sup>, NMR-

Daten s. Tabelle 1. Methylierung von 23c mit Diazomethan ergab 23d.  $C_{22}H_{30}O_{14}$  (1021.0), M 1020 m/e; IR(CHCl<sub>3</sub>): 1095 (tert. O-Gluc.), 1735–1740 (Ester- und Acetyl-CO), 1775 sh. (γ-Lacton-CO)  $cm^{-1}$ , keine OH-Bande. Entacetylierung von 50 mg 23c ergab nach Chromatographie an Kieselgel und DEAE-Sephadex A 25 35 mg (0.30% d. Th.) sauberes GA<sub>4</sub>-O(3,13)-di-β-D-glucopyranosid (23a).  $C_{11}H_{14}O_{14}$  (670.6),  $[\alpha]_D^{25} + 60.1^\circ$  (0.48); IR(KBr): 1710 (Säure-CO), 1765 (γ-Lacton-CO), 3400–3500 br. (OH)  $cm^{-1}$ .

**Danksagungen**—Herrn Doz. Dr. A. Zschunke, Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, danken wir für die Anfertigung der NMR-Spektren. Frau R. Ventzke sind wir für technische Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>Gibberelline XI.IX. Mitt.: P. Müller, D. Knöfel, H.-W. Liebisch und G. Sembdner, *Biochem. Physiol. Pflanzen* im Druck.
- <sup>2</sup>G. Sembdner, In *Biochemistry and Chemistry of Plant Growth Regulators* (Edited by K. Schreiber, H. R. Schütte und G. Sembdner), p. 283. Institute of Plant Biochemistry, Halle (Saale) (1974).
- <sup>3</sup>K. Schreiber, J. Weiland und G. Sembdner, *Tetrahedron Letters* 4285 (1967); K. Schreiber, J. Weiland und G. Sembdner, *Phytochemistry* 9, 189 (1970).
- <sup>4</sup>S. Tamura, N. Takahashi, T. Yokota und N. Murofushi, *Planta* 78, 208 (1968); T. Yokota, N. Murofushi, N. Takahashi und S. Tamura, *Agric. Biol. Chem. (Tokyo)* 35, 583 (1971).
- <sup>5</sup>T. Yokota, N. Takahashi, N. Murofushi und S. Tamura, *Planta* 87, 180 (1969).
- <sup>6</sup>H. Yamane, I. Yamaguchi, N. Murofushi und N. Takahashi, *Agric. Biol. Chem. (Tokyo)* 35, 1144 (1971).
- <sup>7</sup>K. Hiraga, T. Yokota, N. Murofushi und N. Takahashi, *Agric. Biol. Chem. (Tokyo)* 36, 345 (1972).
- <sup>8</sup>P. J. Keay, J. S. Moffatt und T. P. C. Mulholland, *J. Chem. Soc.* 1605 (1965).
- <sup>9</sup>K. Schreiber, J. Weiland und G. Sembdner, *Tetrahedron* 25, 5541 (1969).
- <sup>10</sup>K. Hiraga, H. Yamane und N. Takahashi, *Phytochemistry* 13, 2371 (1974).
- <sup>11</sup>G. Sembdner, J. Weiland, G. Schneider, K. Schreiber und I. Focke, In *Plant Growth Substances 1970* (Edited by D. J. Carr), p. 143. Springer, Berlin (1972).
- <sup>12</sup>Y. Asakawa, K. Tamari, A. Shoji und J. Kaji, *Agric. Biol. Chem. (Tokyo)* 38, 719 (1974).
- <sup>13</sup>P. A. Bartlett und W. S. Johnson, *Tetrahedron Letters* 4459 (1970).
- <sup>14</sup>G. Schneider, *Tetrahedron Letters* 4053 (1972).
- <sup>15</sup>*Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*. 2. Ed. Bd. I<sup>o</sup> 327. Elsevier, Amsterdam (1967).
- <sup>16</sup>G. Wulff, G. Röhle und W. Krüger, *Chem. Ber.* 105, 1097 (1972).
- <sup>17</sup>G. Wulff und G. Röhle, *Angew. Chem.* 86, 173 (1974).
- <sup>18</sup>W. W. Zorbach und K. V. Bhat, *Adv. Carbohydrate Chem.* 21, 273 (1966).
- <sup>19</sup>G. Schneider, G. Sembdner und K. Schreiber, *Z. Chem.* 14, 474 (1974).
- <sup>20</sup>G. Zemplén, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 59, 1258 (1926).
- <sup>21</sup>G. Schneider, unveröffentlicht.
- <sup>22</sup>B. E. Cross, *J. Chem. Soc.* 4670 (1954).
- <sup>23</sup>H. Y. Kitamura, Y. Seta, N. Takahashi, A. Kawarada und Y. Sumiki, *Bull. Agric. Chem. Soc. Japan* 23, 408 (1959).
- <sup>24</sup>N. Murofushi, R. C. Durley und R. P. Pharis, *Agric. Biol. Chem.* 38, 475 (1974).
- <sup>25</sup>G. Schneider und K. Schreiber, *Z. Chem.* 13, 219 (1973).
- <sup>26</sup>E. Mosettig, U. Beglinger, F. Dolder, H. Lichtig, P. Quitt und J. A. Waters, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2305 (1963).
- <sup>27</sup>H. Yamane, N. Murofushi und N. Takahashi, *Phytochemistry* 14, 1195 (1975).
- <sup>28</sup>R. Nadeau, L. Rappaport und C. F. Stolp, *Planta* 107, 315 (1972).
- <sup>29</sup>G. Sembdner, E. Borgmann, G. Schneider, H.-W. Liebisch, O. Miersch, G. Adam, M. Lischewski und K. Schreiber, *Ibid.* 132, 249 (1976).
- <sup>30</sup>R. Gräbner, G. Schneider und G. Sembdner, *J. Chromatogr.* 121, 110 (1976).
- <sup>31</sup>J. MacMillan, J. C. Seaton und P. J. Suter, *Tetrahedron* 11, 60 (1960).
- <sup>32</sup>J. W. Rowe, *The Common and Systematic Nomenclature of Cyclic Diterpenes*, 3rd Revision, Forest Products Laboratory, US Department of Agriculture, Madison, Wisconsin (1968).