

## PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN—XXX<sup>1</sup>

### NORRISH I SPALTUNG VON 3-DEHYDRO-GIBBERELLIN A<sub>1</sub>: BEITRÄGE ZUM RETROALDOL-MECHANISMUS DER ALKALI-KATALYSIERTEN GA<sub>1</sub>-EPIMERISIERUNG

G. ADAM\* und T. V. SUNG

Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekulärbiologie und Medizin der AdW der DDR, Halle (Saale), DDR

(Received in Germany 3 June 1977; Received in the UK for publication 20 September 1977)

**Abstract**—The  $n \rightarrow \pi^*$  photochemistry of saturated diterpenoid ketones of the 3-dehydro gibberellin A<sub>1</sub> type 2 has been investigated whereas a NORRISH I type cleavage leading to the  $\Delta^{3\alpha}$ -unsaturated 3,4-seco 3-aldehyde 8 takes place in good yields. In the case of the photolysis of 2 in dioxane the solvent adduct 14 is formed as a minor product. The seco-aldehyde 8 represents a suitable key compound for a recyclization reaction sequence involving catalytic hydrogenation to the tetrahydro derivative 17 and subsequent alkali catalyzed ring A closure to dihydro GA<sub>1</sub> (23) and dihydro pseudo GA<sub>1</sub> (21) (16-epimers) in a 1:2 ratio confirming the retroaldol mechanism of the alkali catalyzed GA<sub>1</sub> epimerization postulated by Cornforth. Similar, the secoaldehyde 8, after Wagner-Meerwein rearrangement, hydrogenation and alkali catalyzed ring closure via 18 and 20 leads to gibberellin C (29) and the 3-epi compound 28.

Zur Synthese neuer Gibberellin-Strukturtypen sind photochemische Reaktionen sehr geeignet, die nach spezifischer Anregung eines eingeführten Chromophors gezielte Strukturmodifikationen dieser Phytohormone ohne Zerstörung anderer biologisch relevanter Strukturmerkmale ermöglichen. Systematische Arbeiten liegen bisher zur Photochemie  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Gibberellinketone vor.<sup>2-4</sup> Über photochemische Untersuchungen gesättigter Diterpenoidketone des 3-Dehydro-GA<sub>1</sub>-Strukturtyps<sup>5</sup> wird nachfolgend berichtet.<sup>6</sup>

Zur Darstellung der Ausgangsverbindungen wurde 3-Dehydro-GA<sub>1</sub>, (1) in Tetrahydrofuran/Pyridin mit 10 proz. Pd/CaCO<sub>3</sub> katalytisch hydriert, wobei nach SiO<sub>2</sub>-Chromatographie die beiden bekannten,<sup>6</sup> jedoch bisher unvollständig charakterisierten Ketone 2 und 5 in 55-bzw. 28 proz. Ausbeute erhalten wurden. Für 3 wurden von den Literaturangaben<sup>6</sup> abweichende Werte für Schmelzpunkt und spezif. Drehung gefunden; jedoch stimmen alle spektroskopischen Daten mit der Struktur des erwarteten 3-Dehydro-GA<sub>1</sub>, (2) sowie des  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketons 5 überein (vgl. Experimenteller Teil). Zur Charakterisierung wurden die Ketonäuren 2 und 5 mit Diazomethan in die Methylester 3 und 6 sowie mit Hydroxylamin-hydrochlorid/Pyridin in die entsprechenden Oxime 4 und 7 überführt.

Photolyse von 3-Dehydro-GA<sub>1</sub>, 2 in Essigsäureäthylester (Argonatmosphäre) unter  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsbedingungen des Carbonylchromophors lieferte in einem Norrish-I-Prozess den  $\Delta^{3\alpha}$ -3,4-Secoadehyd 8, der nach SiO<sub>2</sub>-Chromatographie in 87 proz. Ausbeute isoliert wurde. Die Struktur dieses Photoproducts ergibt sich aus folgenden physikalischen Daten: Kationen- und Anionenspektrum zeigen mit Peaks höchster Massenzahl bei  $m/e$  346 ( $M^+$  bzw.  $M^-$ ) ein gegenüber dem Ausgangsketon 2 unverändertes Molgewicht an, während kationische Fragmente bei  $m/e$  229 ( $M^+ - 2CO_2 - CHO$ ), 211 ( $M^+ - 2CO_2 - H_2O - CHO$ ), 197 ( $M^+ - 2CO_2 - H_2O - CH_2CHO$ ) sowie anionische Bruchstücke bei  $m/e$  273 ( $M^- - CO_2 - CHO$ ), 259 ( $M^- - CO_2 - CH_2CHO$ ) und 245 ( $M^- -$

$CO_2 - CH_2CH_2CHO$ ) die Öffnung des A-Ringes unter Bildung einer  $-CH_2 - CH_2 - CHO$ -Seitenkette beweisen. Im 100 MHz-NMR-Spektrum wird mit einem Singulett bei 8 (ppm) 1.87 der vinyliche Charakter der 18-Methylgruppe und durch ein Triplet bei 9.65 ppm ( $J = 1.5$  Hz) die neugebildete 3-Aldehyd-Funktion angezeigt. Das 6-Proton tritt tieffeldverschoben als Singulett bei 3.65 ppm auf und beweist die  $\Delta^{3\alpha}$ -Position der neu eingeführten C-C-Doppelbindung.

Der gegen weitere Bestrahlung stabile Secoadehyd 8 entsteht auch beim Photolyse von 2 in Benzol, Methylenchlorid oder Methanol als einziges Produkt. Als Bildungsmechanismus ist eine  $\alpha$ -Spaltung des angeregten Ketons 2 zwischen C-3 und 4 zum Acyl-Alkyl-Diradikal<sup>9,10</sup> und dessen anschliessende Stabilisierung durch intramolekularen  $\delta$ -H-Transfer des 5 $\beta$ -ständigen Wasserstoffs über einen 6gliedrig-cyclischen Übergangszustand gemäß 2a anzunehmen. Produkte einer intramolekularen Disproportionierung unter Ketenbildung<sup>11,12</sup> konnten nicht nachgewiesen werden. Die Photoreaktion 2 → 8 wird durch Sauerstoff vollständig inhibiert, so dass die  $\alpha$ -Spaltung über einen  $T_1$ -Zustand verlaufen dürfte.



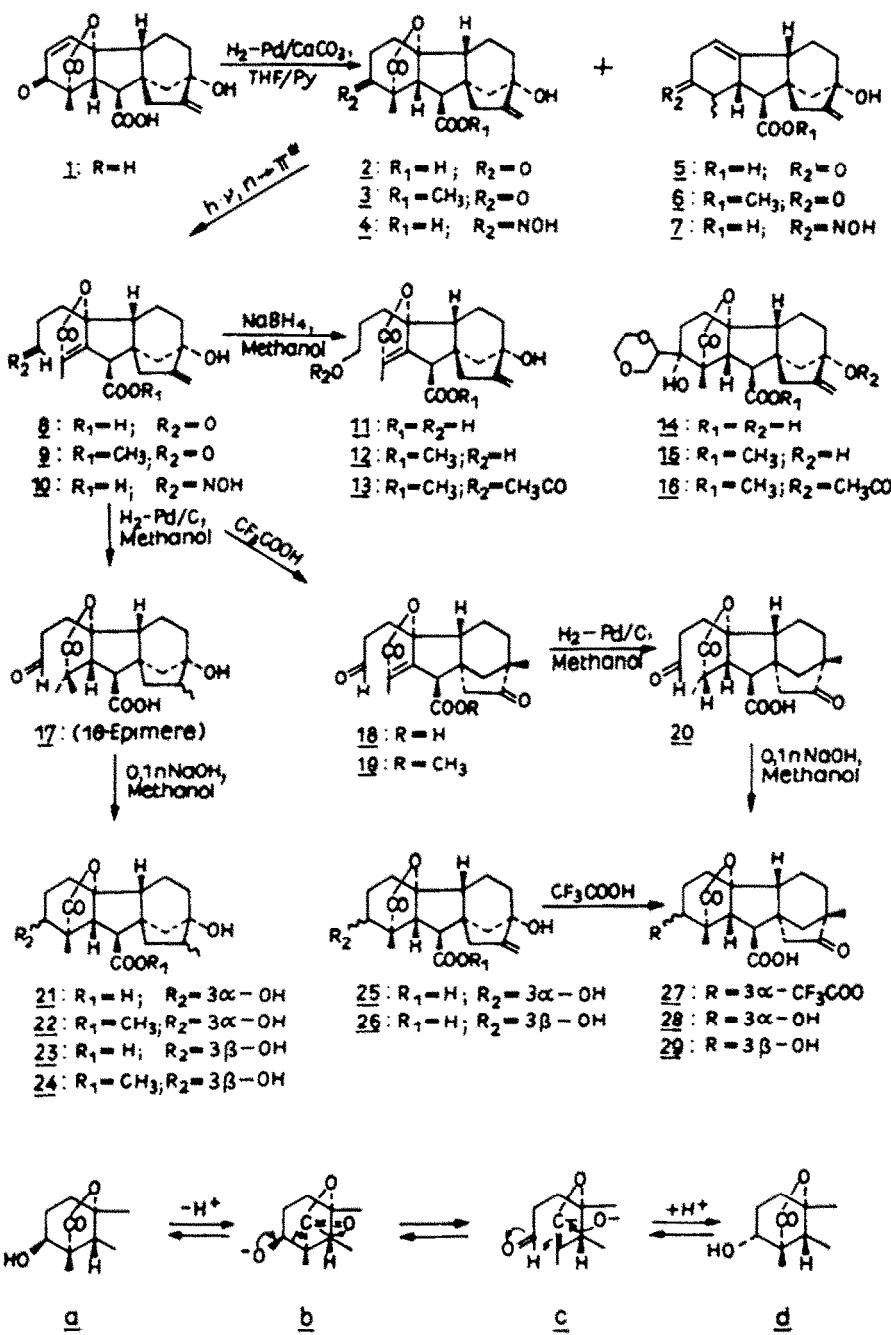
Analog entsteht bei Photolyse aus 3-Dehydro-GA<sub>1</sub>-methylester 3 in Essigsäureäthylester der  $\Delta^{3\alpha}$ -ungesättigte Secoadehydester 9 (68 proz. Ausbeute), der quantitativ auch durch Diazomethan-Methylierung der Aldehydcarbonsäure 8 gewonnen wurde.

Zur weiteren Charakterisierung wurde der Photoaldehyd 8 zum Oxim 11 mit  $m/e$  361 ( $M^+$ ) bzw. 360 ( $M^- - 1$ ) umgesetzt. Natriumboramat-Reduktion von 8 in Methanol

ergab in 74 proz. Ausbeute das kristalline Diol 11, das mit Diazomethan zu 12 methyliert und mit Acetanhydrid/Pyridin zu 13 acetyliert wurde.

Die Photolyse von 2 in abs. Dioxan lieferte neben dem Hauptprodukt 8 in 10 proz. Ausbeute eine zweite Verbindung, deren Massenspektren mit Peaks höchster Massenzahl bei  $m/e$  434 ( $M^+$ ) bzw. 433 ( $M^-$ ) die erfolgte Addition eines Dioxanmoleküls anzeigen. Weitere charakteristische Fragmente liegen im Kationenspektrum bei  $m/e$  346 ( $M^+$ -Dioxan), 330 ( $M^+$ -Dioxan-O), 302 ( $M^+$ -Dioxan-CO<sub>2</sub>), 284 ( $M^+$ -H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Dioxan), 274 ( $M^+$ -Dioxan-CO<sub>2</sub>-CO), 258 ( $M^+$ -2CO<sub>2</sub>-Dioxan), 246 ( $M^+$ -Dioxan-CO<sub>2</sub>-2CO), im Anionenspektrum bei  $m/e$  318 ( $M^-$ -Dioxan-CO), 300 ( $M^-$ -Dioxan-H<sub>2</sub>O-CO), 272 ( $M^-$ -Dioxan-H<sub>2</sub>O-2CO), 259 ( $M^-$ -2CO<sub>2</sub>-Dioxan + H) und 88 ( $M^-$ -Dioxan-CO), 300 ( $M^-$ -Dioxan-H<sub>2</sub>O-CO), 272 ( $M^-$

Dioxan-H<sub>2</sub>O-2CO), 259 ( $M^-$ -2CO<sub>2</sub>-Dioxan + H) und 88 ( $M^-$ -Dioxan). Die Verbindung weist im UV-bzw. ORD-Spektrum keine Carbonylabsorption auf und lässt sich mit Natriumboranat nicht reduzieren. Nach 180 stdg. Acetylierung ihres Methylesters 15 mit Acetanhydrid/Pyridin wurde die 13-Monoacetyl-Verbindung 16 mit verbleibender Hydroxylabsorption bei 3610 cm<sup>-1</sup> (CHCl<sub>3</sub>) erhalten. Somit muss sich an C-2 eine nicht acetylierbare tert. OH-Gruppe befinden. Aufgrund dieser physikalischen Daten schlagen wir für das Dioxanaddukt die Struktur 14 vor, die aus einer direkten C-Addition eines Dioxanmoleküls an das elektronisch angeregte Keton 2 von der sterisch weniger gehinderten  $\beta$ -Seite folgt. Die Raumstruktur im Dioxanring muss hierbei noch offen bleiben, jedoch deuten die physikalischen Daten auf eine sterisch einheitliche Substanz.



Nach Cornforth<sup>13</sup> soll die reversible alkalikatalysierte Epimerisierung von GA<sub>1</sub>, 26 zu Pseudo-GA<sub>1</sub>, 25 nach einem Retroaldol-Mechanismus gemäss a-d verlaufen, der zu einem axial/äquatorial-Gleichgewichtsgemisch im Verhältnis 1:2 führt. Im gleichen Epimerenverhältnis erhielten wir 26 und 25 durch Reduktion von 3-Dehydro-GA<sub>1</sub>, 2 mit NaBH<sub>4</sub> oder LiHAl (O-tert.butyl). Die Konfigurationszuordnung an C-3 gelingt NMR-spektroskopisch, wobei im Falle der 3β-axialständigen OH-Gruppe von 26 das 5βH-Signal wegen 1,3-Wechselwirkung im Vergleich zum 3α-Epimeren 25 um 0.70 ppm nach tieferem Feld verschoben erscheint. Als Zwischenstufe der Epimerisierung wurde ein 3,4-Secoaaldehyd (protoniertes c) postuliert, der jedoch bisher nicht nachgewiesen werden konnte.<sup>13</sup> Die katalytische Hydrierung der Δ<sup>4,5</sup>-Doppelbindung des Photoaldehyde 8 eröffnet einen Weg zu dieser Intermediärverbindung die—falls der Epimerisierungsmechanismus a-d zutrifft—unter alkalischen Bedingungen spontan recyclisieren sollte. Hierzu wurde 8 mit 10 proz. Pd/C in abs. Methanol bis zur Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff katalytisch hydriert. Anschliessende SiO<sub>2</sub>-Chromatographie lieferte in 81 proz. Ausbeute ein amorphes 16-Epimerengemisch der Tetrahydroverbindung 17. Das Produkt weist im Kationen- und Anionenspektrum um 4 Masseneinheiten erhöhte Molpeaks bei m/e 350 (M<sup>+</sup>) bzw. 349 (M<sup>+-1</sup>) auf. Das 60-MHz-NMR-Spektrum enthält neben dem Tripletts des 3-Aldehydprotons bei δ 9.69 für das 6-Proton ein Dublett bei δ 3.05 (J = 4 Hz), das einen sterisch einheitlichen Hydrierverlauf bezüglich der Δ<sup>4,5</sup>-Doppelbindung anzeigen. Nach Betrachtungen am Dreidring-Modell sollte hierbei der Wasserstoff von der sterisch weniger gehinderten Vorderseite des Moleküls unter Ausbildung der in 17 dargestellten 4β,5β(H)-Raumstruktur angreifen.

Das Epimerengemisch 17 wurde anschliessend den für GA<sub>1</sub>, 26 bzw. Pseudo-GA<sub>1</sub>, 25 bekannten Epimerisierungsbedingungen<sup>11,14</sup> (0.1n NaOH, 18 h bei 20°) unterworfen, wobei nach Chromatographie an Kieselgel/Celite 1:1 Dihydro-GA<sub>1</sub>, 23 und Dihydro-pseudo-GA<sub>1</sub>, 21 als 16-Epimerengemische im erwarteten Verhältnis 1:2 entstanden. Beide Produkte erwiesen sich laut gaschromatographischer Untersuchung der entsprechenden Methylester 24 und 22 am 3% XE60 auf Chromosorb W (24: R<sub>Si</sub> = 10.5, 22: R<sub>Si</sub> = 9.6 bez. auf 5α-Cholestan = 1) mit nach Lit.<sup>11</sup> dargestellten authentischen Präparaten als identisch.

Um die Bildung von nichttrennbaren 16-Epimeren auszuschliessen und zu sterisch einheitlichen Cyclisierungsprodukten zu gelangen, wurde der Photoaldehyd 8 mit Trifluoressigsäure<sup>16</sup> im C/D-Ring nach Wagner-Meerwein umgelagert. Die Reaktion führte in 87 proz. Ausbeute zum amorphen Ketoaldehyd 18 mit m/e 346 (M<sup>+</sup>) und charakteristischem negativen Carbonyl-Cotton-Effekt um 300 nm (α = -46.7), dessen Struktur weiterhin durch NMR-Signale bei δ 0.91 (s, 17-H<sub>3</sub>), 1.88 (s, 18-H<sub>1</sub>), 3.82 (s, 6-H) und 9.60 ppm (t, J = 1.5 Hz, 3-H) bestätigt wird. Methylierung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> liefert quantitativ den Methylester 19.

Katalytische Hydrierung von 18 ergab in 73 proz. Ausbeute die amorphe gesättigte Ketoaldehydsäure 20, welche unter den Bedingungen der alkalikatalysierten GA<sub>1</sub>-Epimerisierung<sup>11,14</sup> direkt einer Cyclisierung unterworfen wurde. Chromatographie des Reaktionsprodukts an Kieselgel/Celite 1:1 lieferte kristallines Gibberellin C (29) und sein 3-Epimeres 28<sup>11</sup> im erwarteten Verhältnis 1:2. Die Identifizierung beider

Produkte erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben, die auf unabhängigem Wege durch Wagner-Meerwein-Umlagerung von GA<sub>1</sub>, 26<sup>17</sup> und Pseudo-GA<sub>1</sub>, 25 mit Trifluoressigsäure gewonnen wurden. Als Hauptprodukt der letzteren Reaktion entsteht hierbei neben 28 zunächst die entsprechende 3α-Trifluoracetyl-Verbindung 27, die sich durch NaHCO<sub>3</sub>-Behandlung glatt zu 28 rückversetzen lässt. Die durchgeföhrten alkalikatalysierten Recyclisierungen der 3,4-Secoaaldehyde 17 und 20 zu 21 + 23 bzw. 28 + 29 bedeuten einen direkten Beweis des von Cornforth vorgeschlagenen Retroaldolmechanismus der alkalikatalysierten GA<sub>1</sub>-Epimerisierung und lassen Verbindungen des Strukturtyps 8 bzw. 17 als potentielle Vorstufen zum Aufbau des A-Ringes von C<sub>19</sub>-Gibberellinen erscheinen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte (korrigiert): Mikroheiztisch nach BOETIUS. Spezifische Drehungen in Äthanol. IR: Zeiss-Zweistrahlspektrophotometer UR 10 in Nujol. UV: Zeiss-Spektralphotometer UV-VIS bzw. Hilger-Watts Ultrascan in Methanol; ORD: Jasco-Spektropolarimeter ORD-UVS in Methanol. MS: Elektronenansalagerungs-Massenspektrograph des Forschungsinstituts Manfred von Ardenne, Dresden (positive und negative Ionisierung)<sup>18</sup> bei den angegebenen Verdampfungstemperaturen T. NMR: 60-MHz-Zeiss-Gerät ZKR 60 und 100 MHz Varian-Gerät HA 100. GC: Pye-Pan-Gaschromatograph (Säulenfüllung XE 60). Säulenchromatographie: Kieselgel (VEB Laborchemie Apolda), falls nicht anders vermerkt. DC: Kieselgel G (Merck). Laufmittel Benzol/Eissigessig 7:3. Sichtbarmachung mit 8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 10 Min. bei 100°. R<sub>Si</sub>: Werte bez. auf 3-Dehydro-GA<sub>1</sub>, 1. Die Photoreaktionen wurden im Pyrexkolben mit dem 500 Watt Quecksilberhochdruckbrenner THU 500 (VEB Thelta Elektroapparate Zella-Mehlis) bei 25–30° (externe Bestrahlung. Kolbenabstand 6 cm. Fönkühlung) falls nicht anders vermerkt unter Argon durchgeführt.

**Katalytische Hydrierung von 3-Dehydro-GA<sub>1</sub>, 1 zu 3-Dehydro-GA<sub>1</sub>, 2 und Keton 5.** 50 mg 10 proz. Pd/CaCO<sub>3</sub> wurden in 15 ml abs. THF vorhydriert (10 Min. Wasserstoffaufnahme 1 ml) und die Hydrierung nach Zugabe von 1 g 1' in 50 ml abs. THF und 3 ml abs. Pyridin bis zur Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff fortgesetzt (3.5 h). Die filtrierte Lösung wurde i. Vak. unter Rotieren bis zur Trockne eingeengt und der an 2 g Celite 535 gebundene Rückstand an 40 g Kieselgel bei Elution mit Chloroform sowie Chloroform und steigenden Anteilen Essigsäureäthylester chromatographiert (Fraktionen zu 20 ml). Die Rückstände der mit Chloroform/Essigsäureäthylester 9:1 erhaltenen Fraktionen 14–16 hinterliessen 246 mg (28%) amorphes Keton 5 mit [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = 11.4° (c = 0.351). Kationen-MS (T, = 90°): 302 (M<sup>+</sup>), 284 (M<sup>+</sup>·H<sub>2</sub>O), 256 (M<sup>+</sup>·H<sub>2</sub>O-CO). 266 (M<sup>+</sup>·2H<sub>2</sub>O). 238 m/e (M<sup>+</sup>·2H<sub>2</sub>O-CO). Anionen-MS (T, = 100°): 301 (M<sup>-1</sup>). 256 m/e (M<sup>-</sup>·H<sub>2</sub>O-CO). IR: 3400 (OH), 1720 (>C=O), 1710 (COOH).

895 cm<sup>-1</sup> (>C=CH<sub>2</sub>). UV: λ<sub>max</sub> (ε) 291 (136), 205 nm (4.880). ORD (c = 1.00): [M]<sub>10</sub> = -3180°, [M]<sub>20</sub> = 0°, [M]<sub>30</sub> = +6180° (α = -93.6). 100-MHz-NMR: δ<sub>1H</sub><sup>13C</sup> 1.06 (d, J = 6 Hz, 18-H<sub>1</sub>), 2.70 (d, J = 10 Hz, 6-H). 3.19 (5-H). 4.93, 5.11 (17-H<sub>3</sub>). 5.56 ppm (1-H). Die mit Chloroform/Essigsäureäthylester 8:1 eluierten Fraktionen 17–38 enthielten 555 mg (55%) 3-Dehydro-GA<sub>1</sub>, 2 (1). Aus Aceton/Hexan Nadeln vom F. 125–128° und [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 104.9° (c = 0.461) (Lit.<sup>1</sup> F. 207–209° (Zers.) [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 138°). Kationen-MS (T, = 120°): 346 (M<sup>+</sup>), 328 (M<sup>+</sup>·H<sub>2</sub>O), 310 (M<sup>+</sup>·2H<sub>2</sub>O), 302 (M<sup>+</sup>·CO<sub>2</sub>), 284 (M<sup>+</sup>·H<sub>2</sub>O·CO<sub>2</sub>), 258 m/e (M<sup>+</sup>·2CO<sub>2</sub>). Anionen-MS (T, = 140°): 345 (M<sup>-1</sup>), 301 (M<sup>-1</sup>·CO<sub>2</sub>), 256 m/e (M<sup>-</sup>·H<sub>2</sub>O·CO<sub>2</sub>·CO). IR: 3460 (OH), 3085 (>C=CH<sub>2</sub>), 1775 (γ-Lactoni), 1710 (>C=O und COOH), 900 cm<sup>-1</sup> (>C=CH<sub>2</sub>). UV: λ<sub>max</sub> (ε) 288 (179), 205 nm (7.240). ORD (c = 1.02): [M]<sub>10</sub> = +8025°, [M]<sub>20</sub> = 0°, [M]<sub>30</sub> = -7340° (α = +154). 100-MHz-NMR: δ<sub>1H</sub><sup>13C</sup> 1.13 (s, 18-H<sub>1</sub>), 2.76 (d, J = 10 Hz, 6-H). 3.18 (d, J = 10 Hz, 5-H). 4.90, 5.33 ppm (17-H<sub>3</sub>).

**3-Dehydro-GA<sub>1</sub>-methylester** (3). 100 mg 2 in 1 ml Methanol wurden mit ätherischer Diazomethanlösung bis zur bestehenden Gelbfärbung versetzt und der nach Einengen i. Vak. erhaltene Rückstand an der doppelten Gewichtsmenge Florisil gebunden an 4 g Kieselgel gereinigt (Fraktionen zu 5 ml). Bei Elution mit Chloroform lieferten die Fraktionen 2-5 94 mg (90%) amorphes 3.  $[\alpha]_D^{25} + 113^\circ$  ( $c = 0.454$ ).<sup>20</sup> Kationen-MS ( $T_r = 90^\circ$ ): 360 ( $M^+$ ), 342 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 328 ( $M^+ \cdot CH_2OH$ ), 316 ( $M^+ \cdot CO_2$ ), 314 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CO$ ), 310 ( $M^+ \cdot CH_2OH \cdot H_2O$ ), 286 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CO_2$ ), 284 m/e ( $M^+ \cdot CO_2 \cdot CH_2OH$ ). Anionen-MS ( $T_r = 95^\circ$ ): 359 ( $M^- I$ ), 314 m/e ( $M^- H_2O \cdot CO$ ). IR: 3430 (OH), 3078 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 1780 ( $\gamma$ -Lacton), 1725 (COOCH<sub>3</sub>), 1660 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 900 cm<sup>-1</sup> ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ). UV:  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 290 (205). ORD ( $c = 0.572$ ):  $[\mathcal{M}]_{25} = +8440$ ,  $[\mathcal{M}]_{290} = 0^\circ$ ,  $[\mathcal{M}]_{284} = -6170$  ( $a = +146$ ). 60-MHz-NMR:  $\delta_{\text{HMDS}}^{Aceton-D_6}$  1.02 (s, 18-H<sub>3</sub>), 2.73 (d,  $J = 10$  Hz, 6-H), 3.20 (d,  $J = 10$  Hz, 5-H), 3.70 (s, Methylester-H<sub>3</sub>), 4.86, 5.18 ppm (17-H<sub>2</sub>).

**Oxim** 4. 250 mg 2 wurden mit 100 mg Hydroxylaminhydrochlorid in 5 ml abs. Pyridin 19 h bei Raumtemp. stehen gelassen und die Lösung i. Vak. unter Rotieren eingeengt. Bei Zugabe von Wasser fiel 235 mg (91%) kristallines 4 aus. Aus Aceton/Hexan Würfel vom F. ab 225° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} + 71.5$  ( $c = 0.460$ ). Durch Ansäuren der wässrigen Phase mit Essigsäure und Essigsäureäthylester-Extraktion wurden weitere 23 mg 4 gewonnen (Gesamtausbeute 98%). Kationen-MS ( $T_r = 105^\circ$ ): 361 ( $M^+$ ), 343 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 326 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot OH$ ), 317 ( $M^+ \cdot CO_2$ ), 300 ( $M^+ \cdot CO_2 \cdot OH$ ), 282 ( $M^+ \cdot CO_2 \cdot H_2O \cdot OH$ ), 271 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CO \cdot CO_2$ ), 254 m/e ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CO \cdot CO_2 \cdot OH$ ). Anionen-MS ( $T_r = 110^\circ$ ): 360 ( $M^- I$ ), 344 ( $M^- OH$ ), 343 ( $M^- H_2O$ ), 326 ( $M^- H_2O \cdot OH$ ), 316 ( $M^- OH \cdot CO$ ), 299 ( $M^- H_2O \cdot CO_2$ ), 285 ( $M^- OH \cdot CO \cdot NOH$ ), 282 m/e ( $M^- H_2O \cdot CO_2 \cdot OH$ ). IR: 3355 (OH), 1770 ( $\gamma$ -Lacton), 1710 (COOH), 1645 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1665 cm<sup>-1</sup> ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ). 100-MHz-NMR:  $\delta_{\text{Pyridin-D}_5}^{DMS}$  1.69 (s, 18-H<sub>3</sub>), 3.13 (d,  $J = 10$  Hz, 6-H), 3.29 (d,  $J = 10$  Hz, 5-H), 3.65 (dd,  $J = 8$  und 15 Hz, 2B-H), 4.98, 5.53 ppm (17-H<sub>2</sub>).

**Methylester** 6. 50 mg 5 wurden in 1 ml Methanol wie für die Darstellung von 3 angegeben methyliert und aufgearbeitet. Chromatographie des an Florisil gebundenen Rückstandes an 2 g Kieselgel (Fraktionen zu 1 ml) lieferten bei Elution mit Chloroform in den Fraktionen 4-8 28 mg (52%) amorphes 6.  $[\alpha]_D^{25} + 14.5^\circ$  ( $c = 0.415$ ).<sup>19</sup> Kationen-MS ( $T_r = 80^\circ$ ): 316 ( $M^+$ ), 298 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 284 ( $M^+ \cdot CH_2OH$ ), 266 ( $M^+ \cdot CH_2OH \cdot H_2O$ ), 256 ( $M^+ \cdot CH_2OH \cdot CO$ ), 238 m/e ( $M^+ \cdot CH_2OH \cdot CO \cdot H_2O$ ). IR: 3500 (OH), 1730 (Estercarbonyl), 1710 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1170 cm<sup>-1</sup> (Methylester). UV:  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 280 (746), 206 nm (8.850). ORD ( $c = 0.48$ ):  $[\mathcal{M}]_{25} = -2580^\circ$ ,  $[\mathcal{M}]_{290} = 0^\circ$ ,  $[\mathcal{M}]_{284} = 5450^\circ$  ( $a = -80$ ).

**Oxim** 7. 50 mg 5 wurden wie für die Darstellung von 4 beschrieben oxidiert und aufgearbeitet. Der nach dem Einengen i. Vak. erhaltene Rückstand wurde mit Wasser versetzt, mit Essigsäure angeseiürt und mit Essigsäureäthylester extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat, Einengen i. Vak. und Chromatographie des an Florisil gebundenen Rückstands an 2 g Kieselgel (Elutionsmittel Benzol mit steigendem Ätherzusatz, Fraktionen zu 1 ml) lieferten die Fraktionen 26-33 (Benzol/Äther 4:6 v/v) 23 mg (44%) amorphes 7.  $[\alpha]_D^{25} + 39.2^\circ$  ( $c = 0.352$ ). Kationen-MS ( $T_r = 105^\circ$ ): 299 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 284 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot NH$ ), 255 m/e ( $M^+ \cdot CO_2 \cdot H_2O$ ). IR: 3300 (OH), 1705 (COOH), 1660 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 900 cm<sup>-1</sup> ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ).

#### Photolyse von 3-Dehydro-GA<sub>1</sub> (2) zum $\Delta^{25}$ -seco-Aldehyd 8.

(a) Photolyse in Essigsäureäthylester: Eine Lösung von 200 mg 2 wurde 12 h bestrahlt und die Photoreaktion dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Die Lösung wurde i. Vak. bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand an die doppelte Gewichtsmenge Florisil gebunden an 11 g Kieselgel bei Elution mit Benzol sowie Benzol und steigendem Ätherzusatz chromatographiert (Fraktionen zu 10 ml). Die mit Benzol/Äther 6:4 v/v gewonnenen Fraktionen 24-35 ergaben nach Einengen i. Vak. 61 mg (30.5%) Ausgangsketon 2. Die Rückstände der mit Benzol/Äther 5:5, 3:7, 1:9 und mit Äther erhaltenen Fraktionen

37-169 lieferten 122 mg (88% bez. auf zurückgewonnenes 2)  $\Delta^{25}$ -seco-Aldehyd 8 ( $R_{f_1} = 0.57$ ). Aus Aceton/Hexan Nadeln vom F. 195-198° (Zers.),  $[\alpha]_D^{25} - 76.7^\circ$  ( $c = 0.330$ ). Kationen-MS ( $T_r = 95^\circ$ ): 346 ( $M^+$ ), 328 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 318 ( $M^+ \cdot CO$ ), 302 ( $M^+ \cdot CO_2$ ), 284 ( $M^+ \cdot CO_2 \cdot H_2O$ ), 274 ( $M^+ \cdot CO_2 \cdot CO$ ), 258 ( $M^+ \cdot 2CO_2$ ), 240 ( $M^+ \cdot 2CO_2 \cdot H_2O$ ), 229 ( $M^+ \cdot 2CO_2 \cdot CHO$ ), 211 ( $M^+ \cdot 2CO_2 \cdot H_2O \cdot CHO$ ), 197 ( $M^+ \cdot 2CO_2 \cdot H_2O \cdot CH_2CHO$ ), 185 m/e ( $M^+ \cdot 2CO_2 \cdot H_2O \cdot CH_2CH_2CHO$ ). Anionen-MS ( $T_r = 110^\circ$ ): 346 ( $M^-$ ), 328 ( $M^- H_2O$ ), 300 ( $M^- H_2O \cdot CO$ ), 284 ( $M^- H_2O \cdot CO_2$ ), 273 ( $M^- CO_2 \cdot CHO$ ), 259 ( $M^- CO_2 \cdot CH_2CHO$ ), 245 ( $M^- CO_2 \cdot CH_2CH_2CHO$ ), 239 ( $M^- H_2O \cdot CO \cdot CO_2 \cdot OH$ ), 299 ( $M^- \cdot 2CO_2 \cdot CHO$ ), 211 m/e ( $M^- \cdot 2CO_2 \cdot H_2O \cdot CHO$ ). IR: 3350 (OH), 1735, 1720 und 1710 (Carbonyl), 1648 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1658, 903 cm<sup>-1</sup> ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ). 100-MHz-NMR:  $\delta_{\text{HMDS}}^{Aceto-D_6}$  1.87 (s, 18-H<sub>3</sub>), 3.65 (s, 6-H), 4.89, 5.20 (17-H<sub>2</sub>), 9.65 ppm (t,  $J = 1.5$  Hz, 3-H).

(b) Photolyse von 2 in Methanol: 112 mg 2 wurden in 60 ml abs. Methanol gelöst, wie unter (a) beschrieben 19 h bestrahlt, der Ansatz aufgearbeitet und chromatographiert, wobei 44 mg 8 (54% bez. auf zurückgewonnenes 2) erhalten wurden. Bei Photolyse von 2 in Methylenechlorid oder Benzol war laut DC Verbindung 8 ebenfalls einziges Photoprodukt.

(c) Photolyse von 3 in Dioxan zu 8+14. 265 mg 2 wurden in 100 ml abs. Dioxan wie unter (a) beschrieben 12 h bestrahlt, der Ansatz aufgearbeitet und chromatographiert. Elution mit Benzol/Äther 6:4 v/v ergab zunächst 69 mg (26%) Ausgangsmaterial 2, anschließend 73 mg (37% bez. auf zurückgewonnenes 2) Secoaldehyd 8. Mit Benzol/Äther 5:5 und 4:6 v/v wurden 18.8 mg (10% bez. auf zurückgewonnenes 2) Dioxanaddukt 14 eluiert ( $R_{f_1} = 0.39$ ). Aus Aceton/Hexan Würfel vom F. 154-156°  $[\alpha]_D^{25} + 14.3^\circ$  ( $c = 0.224$ ). Kationen-MS ( $T_r = 105^\circ$ ): 434 ( $M^+$ ), 416 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 398 ( $M^+ \cdot 2H_2O$ ), 388 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CO$ ), 370 ( $M^+ \cdot 2H_2O \cdot CO$ ), 346 ( $M^- \cdot Dioxan$ ), 344 ( $M^- H_2O \cdot CO \cdot CO_2$ ), 330 ( $M^- \cdot Dioxan \cdot O$ ), 326 ( $M^- CO_2 \cdot 2H_2O \cdot CO$ ), 302 ( $M^- \cdot Dioxan \cdot CO_2$ ), 284 ( $M^- H_2O \cdot CO \cdot Dioxan$ ), 274 ( $M^- \cdot Dioxan \cdot CO_2 \cdot CO$ ), 258 ( $M^- \cdot 2CO_2 \cdot Dioxan$ ), 246 m/e ( $M^- \cdot Dioxan \cdot CO_2 \cdot 2CO$ ). Anionen-MS ( $T_r = 110^\circ$ ): 433 ( $M^- I$ ), 416 ( $M^- H_2O$ ), 390 ( $M^- CO_2$ ), 360 ( $M^- H_2O \cdot 2CO$ ), 346 ( $M^- \cdot Dioxan$ ), 330 ( $M^- \cdot Dioxan \cdot O$ ), 318 ( $M^- \cdot Dioxan \cdot CO$ ), 300 ( $M^- \cdot Dioxan \cdot H_2O \cdot CO$ ), 272 ( $M^- \cdot Dioxan \cdot H_2O \cdot 2CO$ ), 259 m/e ( $M^- \cdot 2CO_2 \cdot Dioxan + H$ ). IR: 3234, 3370, 3510 (OH), 1751 ( $\gamma$ -Lacton), 1715 (COOH), 1660 cm<sup>-1</sup> ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ).

**Secomethylester** 9. (a) Durch Photolyse von 3-Dehydro-GA<sub>1</sub>-methylester (3): 152 mg 3 wurden in 78 ml Essigsäureäthylester wie für 2 beschrieben 21 h photolysiert. Nach Einengen i. Vak. zur Trockne wurde der Rückstand an der doppelten Gewichtsmenge Florisil gebunden an 6.6 g Kieselgel bei Elution mit Benzol sowie Benzol und steigendem Ätherzusatz (Fraktionen zu 5 ml) chromatographiert. Die mit Benzol/Äther 8:2 und 7:3 v/v eluierten Fraktionen 11-42 lieferten 115 mg (76%) anorphe Ausgangsverbindung 3. Die Fraktionen 43-53 ergaben bei Elution mit Benzol/Äther 6:4 25 mg (67% bez. auf zurückgewonnenes 3) amorphe Secomethylester 9 mit  $[\alpha]_D^{25} - 20^\circ$  ( $c = 0.315$ ). Kationen-MS ( $T_r = 80^\circ$ ): 360 ( $M^+$ ), 342 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 332 ( $M^+ \cdot CO$ ), 328 ( $M^+ \cdot CH_2OH$ ), 317 ( $M^+ \cdot CH_2CHO$ ), 314 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CO$ ), 300 ( $M^+ \cdot CH_2OH \cdot CO$ ). Anionen-MS ( $T_r = 75^\circ$ ): 360 ( $M^-$ ), 328 ( $M^- \cdot CH_2OH$ ), 317 ( $M^- \cdot CH_2CHO$ ), 284 ( $M^- CO_2 \cdot CH_2OH$ ). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600 (OH), 2815, 2730 (Aldehyd), 1735 cm<sup>-1</sup> (Carbonyl). 100-MHz-NMR:  $\delta_{\text{HMDS}}^{Aceto-D_6}$  1.80 (s, 18-H), 3.68 (s, 6-H), 3.64 (s, Methylester-H<sub>3</sub>), 4.82, 5.12 (17-H<sub>2</sub>), 9.61 ppm (t,  $J = 1.5$  Hz, 3-H).

(b) Durch Methylierung der Secocarbonäure 8. 80 mg 8 wurden in 4 ml Methanol gelöst wie für die Darstellung von 3 beschrieben methyliert, aufgearbeitet und an 3 g Kieselgel bei Elution mit Benzol und steigendem Ätheranteil chromatographiert (Fraktionen zu 2 ml). Die mit Benzol/Äther 8:2 erhaltenen Fraktionen 12-43 lieferten 63 mg (76%) amorphe Methylester 9 mit  $[\alpha]_D^{25} - 15.5^\circ$  ( $c = 0.251$ ), der sich in allen Eigenschaften mit dem nach (a) erhaltenen Photoprodukt als identisch erwies.

**Oxim** 10. 60 mg Secoaldehyd 8 wurden wie für die Darstellung von 4 beschrieben mit Hydroxylaminhydrochlorid in abs. Pyridin oxidiert und aufgearbeitet. Chromatographie an 2 g Kieselgel (Fraktionen zu 1.5 ml) bei Elution mit Chloroform und steigendem Zusatz von Essigsäureäthylester lieferte in den Fraktionen 16-70 (Chloroform/Essigsäureäthylester 8:2 und 7:3 v/v) 21 mg

(34%) amorphes Oxim 10, das aus Essigsäureäthylester/Hexan umgefällt wurde.  $[\alpha]_D^{20} -30.1^\circ$  ( $c = 0.273$ ). Kationen-MS ( $T_r = 80^\circ$ ): 361 ( $M^+$ ), 346 ( $M^+ \cdot HN$ ), 298 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CH_2NOH$ ), 288 ( $M^+ \cdot CH_2CH_2CHNOH$ ), 279 ( $M^+ \cdot 3H_2O \cdot CO$ ), 266 ( $M^+ \cdot 2H_2O \cdot CO \cdot NOH$ ), 254 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CH_2NOH \cdot CO_2$ ), 238 m/e ( $M^+ \cdot 2H_2O \cdot 2CO \cdot NOH$ ). Anionen-MS ( $T_r = 105^\circ$ ): 360 ( $M^- \cdot 1$ ), 344 ( $M^- \cdot OH$ ), 332 ( $M^- \cdot 1 \cdot CO$ ), 328 ( $M^- \cdot NH_2OH$ ), 316 ( $M^- \cdot 1 \cdot CO_2$ ), 300 ( $M^- \cdot NH_2OH \cdot CO$ ), 291 ( $M^- \cdot 1 \cdot 2H_2O \cdot NH_2OH$ ), 288 ( $M^- \cdot 1 \cdot CO_2 \cdot CO$ ), 284 ( $M^- \cdot NH_2OH \cdot CO_2$ ), 273 m/e ( $M^- \cdot CH_2CHNOH \cdot CO \cdot 1$ ). IR: 3400 (OH), 1770 (Carbonyl), 1660 cm<sup>-1</sup> ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ).

**Methylierung des Dioxanadduktes 14 zu 15.** 13 mg 14 wurden in 0.5 ml Methanol wie üblich mit ätherischer Diazomethanlösung methyliert. Einengen zur Trockne i. Vak. und Kristallisation aus Methanol/Aceton/Hexan ergab 6.6 mg (49%) 15 als Würfel vom F. 245–248° (Zers.).  $[\alpha]_D^{20} +41^\circ$  ( $c = 0.264$ ). Kationen-MS ( $T_r = 100^\circ$ ): 448 ( $M^+$ ), 430 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 416 ( $M^+ \cdot CH_2OH$ ), 402 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CO$ ), 396 ( $M^+ \cdot CH_2OH \cdot H_2O$ ), 388 ( $M^+ \cdot CH_2OH \cdot CO$ ), 384 ( $M^+ \cdot 2H_2O \cdot CO$ ), 370 ( $M^+ \cdot CH_2OH \cdot H_2O \cdot CO$ ), 344 ( $M^+ \cdot \text{Dioxan} \cdot O$ ), 334 ( $M^+ \cdot CH_2OH \cdot CO \cdot 3H_2O$ ), 316 ( $M^+ \cdot \text{Dioxan} \cdot CO_2$ ), 288 m/e ( $M^+ \cdot \text{Dioxan} \cdot CO_2 \cdot CO$ ). Anionen-MS ( $T_r = 130^\circ$ ): 447 ( $M^- \cdot 1$ ), 403 ( $M^- \cdot 1 \cdot CO_2$ ).

**O(13)-Acetyldecarboxylat 16.** 3 mg 15 wurden mit je 0.1 ml Pyridin und Acetanhydrid 180 h bei 20° acetyliert. Einengen i. Vak. bis zur Trockne ergab 3 mg amorphe 16 mit  $[\alpha]_D^{20} +42.5^\circ$  ( $c = 0.250$ ). Kationen-MS ( $T_r = 90^\circ$ ): 490 ( $M^+$ ), 448 ( $M^+ \cdot CH_2CO$ ), 398 ( $M^+ \cdot CH_2COOH \cdot CH_2OH$ ), 388 ( $M^+ \cdot CH_2CO \cdot CH_2OH \cdot CO$ ), 386 ( $M^+ \cdot \text{Dioxan} \cdot O$ ), 376 ( $M^+ \cdot CH_2COOH \cdot 3H_2O$ ), 370 ( $M^+ \cdot 2CH_2COOH$ ), 344 ( $M^+ \cdot CH_2COOH \cdot 3H_2O \cdot CH_2OH$ ), 334 ( $M^+ \cdot 2CH_2COOH \cdot 2H_2O$ ), 316 ( $M^+ \cdot 2CH_2COOH \cdot 3H_2O$ ), 288 m/e ( $M^+ \cdot CH_2COOH \cdot 3H_2O \cdot \text{Dioxan}$ ). Anionen-MS ( $T_r = 90^\circ$ ): 490 ( $M^- \cdot 1$ ), 446 ( $M^- \cdot CO_2$ ), 430 ( $M^- \cdot CH_2COOH$ ), 416 ( $M^- \cdot CH_2OH \cdot CH_2CO$ ), 384 ( $M^- \cdot CH_2COOH \cdot CO \cdot H_2O$ ), 356 m/e ( $M^- \cdot \text{Dioxan} \cdot CO \cdot H_2O$ ). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3610 (OH), 1754 ( $\gamma$ -Lacton), 1735 (Estercarbonyl), 1669 cm<sup>-1</sup> ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ).

**NaBH<sub>4</sub>-Reduktion des  $\Delta^{4,5}$ -seco-Aldehyds 8 zum Diol 11.** 93 mg 8 wurden in 8 ml Methanol portionsweise mit 93 mg NaBH<sub>4</sub> versetzt und 30 Min. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. unter Rotieren wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und 5 mal mit je 20 ml Essigsäureäthylester extrahiert. Der Rückstand der über Natriumsulfat getrockneten Esterphase wurde an 100 mg Florisil gebunden und an 3.5 g Kieselgel bei Elution mit Benzol sowie Benzol mit steigendem Ätherzusatz chromatographiert (Fraktionen zu 5 ml). Die Fraktionen 19–60 ergaben 24 mg Gemisch aus Nebenprodukten und dem Diol 11. Die mit Benzol/Äther 1:1, 2.8 v/v und reinem Äther gewonnenen Fraktionen 61–110 ergaben 57 mg (62%) Diol 11. Aus Essigsäureäthylester/Hexan Nadeln vom F. ab 223°C (Zers.).  $[\alpha]_D^{20} -56.4^\circ$  ( $c = 0.492$ ). Kationen-MS ( $T_r = 105^\circ$ ): 348 ( $M^+$ ), 330 m/e ( $M^+ \cdot H_2O$ ). Anionen-MS ( $T_r = 110^\circ$ ): 330 m/e ( $M^- \cdot H_2O$ ). IR: 3400 (OH), 1735 cm<sup>-1</sup> (Carbonyl), 100-MHz-NMR:  $\delta_{\text{TMS}}^{1H}$  1.92 (s, 18-H<sub>2</sub>), 3.72 (s, 6-H), 3.74 (t,  $J = 6$  Hz, 3-H<sub>2</sub>), 5.00, 5.50 ppm (17-H<sub>2</sub>).

**Diolmethylester 12.** (a) Durch Methylierung von 11: 32 mg 11 wurden in 1.5 ml Methanol wie üblich methyliert und das Rohprodukt an 1 g Kieselgel gereinigt (Fraktionen zu 1 ml). Elutionsmittel: Benzol mit steigendem Zusatz von Äther. Die Fraktionen 22–49 (Benzol/Äther 6:4 v/v) lieferten 29 mg (87%) 12. Aus Aceton/Hexan kleine Würfel vom F. 122–125°.  $[\alpha]_D^{20} -87^\circ$  ( $c = 0.25$ ). Kationen-MS ( $T_r = 100^\circ$ ): 362 ( $M^+$ ), 344 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 330 ( $M^+ \cdot CH_2OH$ ), 316 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CO$ ), 312 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CH_2OH$ ), 303 ( $M^+ \cdot CH_2CH_2CH_2OH$ ), 285 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CH_2CH_2CH_2OH$ ), 284 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CH_2OH \cdot CO$ ), 275 ( $M^+ \cdot CH_2CH_2CH_2OH \cdot CO$ ), 257 ( $M^+ \cdot CH_2CH_2CH_2OH \cdot H_2O \cdot CO$ ), 243 m/e ( $M^+ \cdot CH_2CH_2CH_2CH_2OH \cdot CO$ ). Anionen-MS ( $T_r = 105^\circ$ ): 362 ( $M^- \cdot 1$ ), 331 ( $M^- \cdot CH_2OH$ ), 330 ( $M^- \cdot CH_2OH$ ), 318 ( $M^- \cdot CO_2$ ), 302 ( $M^- \cdot CH_2OH \cdot CO$ ), 285 ( $M^- \cdot CH_2CH_2CH_2OH \cdot H_2O$ ), 274 m/e ( $M^- \cdot 2CO_2$ ). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3620, 3604 (OH), 1751, 1745 (Carbonyl), 1660 cm<sup>-1</sup> ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ).

(b) Durch NaBH<sub>4</sub>-Reduktion von 9: 45 mg 9 wurden wie für

die Darstellung von 11 aus 8 beschrieben, in Methanol mit NaBH<sub>4</sub> reduziert und aufgearbeitet. Der Rückstand wurde an Florisil gebunden an 1.6 g Kieselgel chromatographiert (Elutionsmittel: Benzol bei steigendem Ätherzusatz, Fraktionen zu 2 ml). Die Fraktionen 31–56 (Benzol/Äther 7:3 und 6:4 v/v) lieferten 37 mg (82%) 12, das sich in allen Eigenschaften mit unter (a) erhaltenem Produkt als identisch erwies.

**O(3)-Acetyldecarboxylat 13.** 37 mg 12 wurden mit 0.5 ml Acetanhydrid und 0.5 ml abs. Pyridin 45 Min. bei Raumtemp. acetyliert. Nach Einengen i. Vak. unter Rotieren wurde der Rückstand an 70 mg Florisil gebunden und an 1.9 g Kieselgel gereinigt (Elution mit Benzol bzw. steigendem Ätheranteil, Fraktionen zu 1 ml). Die Fraktionen 22–27 (Benzol/Äther 8:2 v/v) enthielten 11 mg amorphes 13.  $[\alpha]_D^{20} -67.5^\circ$  ( $c = 0.521$ ). Kationen-MS ( $T_r = 60^\circ$ ): 404 ( $M^+$ ), 386 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 372 ( $M^+ \cdot CH_2OH$ ), 362 ( $M^+ \cdot CH_2CO$ ), 344 ( $M^+ \cdot CH_2OH \cdot CO$ ), 330 ( $M^+ \cdot CH_2CO \cdot CH_2OH$ ), 316 ( $M^+ \cdot CH_2OH \cdot 2CO$ ), 303 ( $M^+ \cdot CH_2CH_2CH_2OAc$ ), 285 m/e ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CH_2CH_2CH_2OAc$ ). Anionen-MS ( $T_r = 70^\circ$ ): m/e = 403 ( $M^- \cdot 1$ ), 372 ( $M^- \cdot CH_2OH$ ), 313 ( $M^- \cdot H_2O \cdot CO \cdot CO_2$ ), 285 ( $M^- \cdot CH_2CH_2CH_2OAc \cdot H_2O$ ). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3607 (OH), 1756 ( $\gamma$ -Lacton).

1745 (Acetat). 1730 (Estercarbonyl). 1660 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ). 1260 (Acetat). 1170 (Methylester). 905 cm<sup>-1</sup> ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ).

**Tetrahydro-secoaldehyd 17 (16-Epimere) aus 8.** 244 mg Secoaldehyd 8 in 20 ml abs. Methanol wurden mit 315 mg 10 proz. Pd/C bis zur Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff (2 h) hydriert. Nach Filtration wurde i. Vak. bis zur Trockne eingeengt, der Rückstand an die doppelte Gewichtseinheit Florisil gebunden und an 17 g Kieselgel bei Elution mit Benzol, Benzol und steigendem Ätherzusatz, sowie Äther chromatographiert (Fraktionen zu 10 ml). Die mit Benzol/Äther 5:5, 3:7, 1:9 sowie reinem Äther gewonnenen Fraktionen 47–174 ergaben 197 mg (81%) amorphes 17 ( $R_s = 0.71$ ). Kationen-MS ( $T_r = 130^\circ$ ): 350 ( $M^+$ ), 332 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 322 ( $M^+ \cdot CO$ ), 307 ( $M^+ \cdot CH_2CHO$ ), 293 ( $M^+ \cdot CH_2CH_2CHO$ ), 289 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CH_2CHO$ ), 279 ( $M^+ \cdot CH_2CHO \cdot CO$ ), 261 m/e ( $M^+ \cdot CH_2CHO \cdot CO \cdot H_2O$ ). Anionen-MS ( $T_r = 135^\circ$ ): 349 ( $M^- \cdot 1$ ), 321 ( $M^- \cdot CO$ ), 320 ( $M^- \cdot HCHO$ ), 275 m/e ( $M^- \cdot CH_2CH_2CHO \cdot H_2O$ ). 60-MHz-NMR:  $\delta_{\text{HDO}}^{1H}$  3.05 (d,  $J = 4$  Hz, 6-H), 9.69 ppm (t,  $J = 1.5$  Hz, 3-H).

**Alkalikatalysierte Cyclisierung von 17 zu 21 + 23 (16-Epimere).** 61 mg 17 wurden in 5 ml 0.1n Natronlauge 18 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Ansäuerung mit Essigsäure und Extraktion mit Essigsäureäthylester wurde die über Natriumsulfat getrocknete Esterphase i. Vak. eingeengt, der Rückstand an Florisil gebunden und an 5 g Kieselgel (Woelm, Akt. II/Celite 1:1 chromatographiert (Elutionsmittel: Chloroform mit zunehmendem Volumenanteil von Essigsäureäthylester, Fraktionen zu 2 ml)). Die Rückstände der Fraktionen 43–67 (Chloroform/Essigsäureäthylester 7:3 v/v) hinterließen 8 mg (13%) Dihydro-GA<sub>1</sub> (23) (16-Epimere,  $R_s = 0.46$ ). Aus Essigsäureäthylester/Hexan Kristalle vom F. 241–245°C (Zers.).  $[\alpha]_D^{20} +61^\circ$  ( $c = 0.401$ ) (Lit.<sup>19</sup>: F. 246–249°,  $[\alpha]_D^{20} +45^\circ$ ). Die Fraktionen 68–240 ergaben 18 mg (29%) Dihydro-pseudo-GA<sub>1</sub> (21) (16-Epimere,  $R_s = 0.33$ ). Aus Essigsäureäthylester/Hexan Kristalle vom F. 264–268° (Zers.).  $[\alpha]_D^{20} -c = 0.358$  (Lit.<sup>20</sup>: F. 280–282°, Zers.). Kationen-MS ( $T_r = 95^\circ$ ): 350 ( $M^+$ ), 332 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 314 ( $M^+ \cdot 2H_2O$ ), 307 ( $M^+ \cdot CO \cdot CH_2$ ), 289 ( $M^+ \cdot CO \cdot CH_2 \cdot H_2O$ ), 261 ( $M^+ \cdot CO \cdot CH_2 \cdot H_2O$ ), 243 m/e ( $M^+ \cdot 2CO \cdot 2H_2O \cdot CH_2$ ). Anionen-MS ( $T_r = 165^\circ$ ): 349 ( $M^- \cdot 1$ ), 331 ( $M^- \cdot H_2O$ ), 304 ( $M^- \cdot H_2O \cdot CO$ ), 287 m/e ( $M^- \cdot CO \cdot H_2O$ ).

**Methylester 24 aus 23.** 10 mg 23 wurden in 1 ml Methanol mit ätherischer Diazomethanlösung methyliert und wie üblich aufgearbeitet. Kristallisation aus Essigsäureäthylester/Hexan ergab 24 vom F. 245–247°.  $[\alpha]_D^{20} +42^\circ$  ( $c = 0.351$ ) (Lit.<sup>20</sup>: F. 245–247°,  $[\alpha]_D^{20} +45^\circ$ ). Verbindung 24 erwies sich laut GC (3% XE 60 auf Chromosorb W,  $R_s = 10.5$  bez. auf 5 $\alpha$ -Cholestan = 1) mit einem nach Lit.<sup>13</sup> dargestellten Präparat als identisch.

**Methylester 22 aus 21.** 12 mg 21 wurden in 1 ml Methanol methyliert und wie üblich aufgearbeitet. Aus Essigsäureäthylester/Hexan Kristalle F. 201–204° und  $[\alpha]_D^{20} +36^\circ$  ( $c = 0.352$ ). Lit.<sup>21</sup>: F. 196–200°,  $[\alpha]_D^{20} +34.4^\circ$ . Kationen-MS ( $T_r = 100^\circ$ ): 364 ( $M^+$ ), 346 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 332 ( $M^+ \cdot CH_2OH$ ), 321 ( $M^+ \cdot CO \cdot CH_2$ ).

304 ( $M^+ \cdot CH_2OH \cdot CO$ ). 289 ( $M^+ \cdot CH_2OH \cdot CO \cdot CH_3$ ). 275 ( $M^+ \cdot 2CO \cdot H_2O \cdot CH_3$ ). 261 ( $M^+ \cdot 2CO \cdot CH_2OH \cdot CH_3$ ). 243 m/e ( $M^+ \cdot 2CO \cdot CH_2OH \cdot H_2O \cdot CH_3$ ). Anionen-MS ( $T_r = 120^\circ$ ): 363 ( $M^- \cdot 1$ ). 349 ( $M^- \cdot CH_3$ ). 331 ( $M^- \cdot CH_2 \cdot H_2O$ ). 320 ( $M^- \cdot CO_2$ ). 304 ( $M^- \cdot CH_2OH \cdot CO$ ). 287 ( $M^- \cdot CH_2 \cdot H_2O \cdot CO_2$ ). 269 ( $M^- \cdot CH_2 \cdot 2H_2O \cdot CO_2$ ). 260 m/e ( $M^- \cdot CH_2OH \cdot CO \cdot CO_2$ ). Verbindung 22 erwies sich laut GC ( $R_{f_1} = 9.6$  bez. auf  $\alpha$ -Cholestan = 1) mit einem nach Lit.<sup>13</sup> dargestellten Präparat als identisch.

**Wagner-Meerwein-Umlagerung von 8 zu 18.** Eine Lösung von 210 mg 8 in 1.5 ml frisch dest. Trifluoressigsäure wurde 64 h bei Raumtemp. stehengelassen. Die Lösung i. Vak. eingeengt, der Rückstand an die doppelte Gewichtsmenge Florisil gebunden und an 8 g Kieselgel bei Elution mit Benzol sowie Benzol und steigendem Ätheranteil chromatographiert (Fraktionen zu 10 ml). Die Rückstände der mit Benzol/Äther 7:3, 1:1, 4:6 und 2:8 v/v erhaltenen Fraktionen 19–120 lieferten 182 mg (87%) amorphen Ketonaldehyd 18.  $[\alpha]_D^{25} = 77.5^\circ$  ( $c = 0.302$ ). Kationen-MS ( $T_r = 90^\circ$ ): 346 ( $M^+$ ), 328 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 318 ( $M^+ \cdot CO$ ), 302 ( $M^+ \cdot CO_2$ ), 300 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CO$ ), 290 ( $M^+ \cdot 2CO$ ). 258 m/e ( $M^+ \cdot 2CO_2$ ). Anionen-MS ( $T_r = 105^\circ$ ): 346 ( $M^-$ ), 328 ( $M^- \cdot H_2O$ ), 318 ( $M^- \cdot CO$ ), 300 ( $M^- \cdot H_2O \cdot CO$ ), 284 m/e ( $M^- \cdot CO \cdot H_2O$ ). IR (KBr): 3450 (OH), 1720 cm<sup>-1</sup> (breit, Carbonyl). ORD ( $c = 1.09$ ):  $[M]_{29} = -3020^\circ$ .  $[M]_{29} = 0^\circ$ .  $[M]_{29} = +1650^\circ$  ( $a = -46.7$ ). 100-MHz-NMR:  $\delta_{CDCl_3}^{Pseudo-D} = 0.91$  (s, 17-H<sub>3</sub>), 1.80 (s, 18-H<sub>3</sub>), 3.82 (s, 6-H). 9.60 ppm (t, J = 1.5 Hz, 3-H).

**Methylester 19.** Durch Diazomethanmethylierung von 18. Amorph.  $[\alpha]_D^{25} = 32.6^\circ$  ( $c = 0.464$ ). Kationen-MS ( $T_r = 100^\circ$ ): 360 m/e ( $M^+$ ). Anionen-MS ( $T_r = 95^\circ$ ): 359 m/e ( $M^- \cdot 1$ ). IR (CHCl<sub>3</sub>): 2730 (Aldehyd), 1780 ( $\gamma$ -Lacton), 1740 (5-Ring-Keton), 1730 (Estercarbonyl), 1170 cm<sup>-1</sup> (Methylester). UV:  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 304 nm (130). ORD ( $c = 1.48$ ):  $[M]_{29} = -4960^\circ$ .  $[M]_b = 0^\circ$ .  $[M]_{29} = +2770^\circ$  ( $a = 77.31$ ).

**Dihydro-secoaldehyd 20.** Zu 110 mg 18 in 10 ml abs. Methanol wurden 160 mg 10%ige Pd/C gegeben und bis zur Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff hydriert (2 h). Nach Filtration wurde i. Vak. eingeengt und der Rückstand an Florisil gebunden an 4 g Kieselgel chromatographiert (Fraktionen zu 2 ml). Bei Elution mit Benzol/Äther 5:5 (v/v) wurden 80 mg (73%) amorphes 20 erhalten, das ohne Reinigung weiterverarbeitet wurde.

**Alkalikatalysierte Cyclisierung von 20 zu 28 + 29.** 91 mg 20 wurden wie für die Cyclisierung von 17 zu 21 + 23 beschrieben mit 0.1 n NaOH umgesetzt, aufgearbeitet und an 3 g Kieselgel (Woelm, Akt. I) chromatographiert (Fraktionen zu 2.5 ml). Die mit Chloroform/Essigsäureäthylester 4:6 v/v eluierten Fraktionen 183–216 ergaben 11 mg (12%) Gibberellin C (29).<sup>13,20</sup> Aus Essigsäureäthylester/Hexan Nadeln vom F. 263–267° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} + 40^\circ$  ( $c = 0.314$ ). Verbindung 29 erwies sich in allen Eigenschaften mit nach Lit.<sup>17</sup> (F. 262–265°, Zers.,  $[\alpha]_D^{25} + 49.6^\circ$ ) durch Wagner-Meerwein-Umlagerung von GA<sub>1</sub> (26) mit Trifluoressigsäure gewonnenem authent. Material als identisch. Die Rückstände der mit Chloroform/Essigsäureäthylester 1:9 v/v erhaltenen Fraktionen 220–260 enthielten 24 mg (26%) 3-Epi-gibberellin C (28).<sup>13,20</sup> Aus Essigsäureäthylester/Hexan Nadeln vom F. 262–265° (Zers.) und  $[\alpha]_D^{25} + 38.2^\circ$  ( $c = 0.304$ ) lieferte. Das Produkt erwies sich in allen Eigenschaften mit dem wie später beschrieben durch Wagner-Meerwein-Umlagerung von Pseudo-GA<sub>1</sub> (25) gewonnenen 28 als identisch.

**NaBH<sub>4</sub>-Reduktion von 3-Dehydro-GA<sub>1</sub> (2) zu 25 + 26.** Zu einer Lösung von 321 mg 2 in 6 ml Methanol gab man portionsweise 80 mg NaBH<sub>4</sub> und liess die Lösung 15 Min. bei Raumtemp. stehen. Nach Einengen i. Vak. wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und 5 mal mit je 50 ml Essigester extrahiert. Die über Natriumsulfat getrocknete Esterphase wurde i. Vak. einrotiert, der Rückstand an die doppelte Gewichtsmenge Celite gebunden und an 26 g Kieselgel (Woelm, Akt. I)/Celite 1:1 chromatographiert (Fraktionen zu 10 ml). Die Rückstände der mit Chloroform/Essigsäureäthylester 7:3 v/v eluierten Fraktionen 75–81 hinterließen 49 mg (16%) GA<sub>1</sub> (26). Aus Essigsäureäthylester/Hexan Nadeln vom F. 247–249° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} + 32.2^\circ$  ( $c = 0.335$ ).  $R_{f_1} = 0.46$ . Lit.<sup>13,20</sup>: F. 255–258° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} + 35^\circ$ . Kationen-MS ( $T_r = 85^\circ$ ): 348 ( $M^+$ ), 330 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 320 ( $M^+ \cdot CO$ ), 312 ( $M^+ \cdot 2H_2O$ ), 302 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CO$ ). 284 m/e ( $M^+ \cdot CO \cdot 2H_2O$ ). Anionen-MS ( $T_r = 95^\circ$ ): 347 ( $M^- \cdot 1$ ), 330 ( $M^- \cdot H_2O$ ), 302 m/e ( $M^- \cdot CO \cdot H_2O$ ). IR: 3494 (OH), 1749 ( $\gamma$ -Lacton), 1720

(COOH). 1660, 896 cm<sup>-1</sup> ( $\text{>} \text{C=CH}_2$ ). 100-MHz-NMR:  $\delta_{CDCl_3}^{Pseudo-D}$ , 1.50 (s, 18-H<sub>3</sub>), 5.03 (d,  $J = 10$  Hz, 6-H), 3.77 (d,  $J = 10$  Hz, 5-H). 4.01 (3a-H), 4.94, 5.49 ppm (17-H<sub>2</sub>). Die Fraktionen 82–86 ergaben 60 mg Gemisch aus GA<sub>1</sub> (26) und Pseudo-GA<sub>1</sub> (25). Die weiter mit Chloroform/Essigsäureäthylester 7:3 v/v eluierten Fraktionen 87–91 lieferten 100 mg (31%) Pseudo-GA<sub>1</sub> (25). Aus Essigsäureäthylester/Hexan Nadeln vom F. 218–220° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} + 27.3^\circ$  ( $c = 0.30$ ).  $R_{f_1} = 0.33$ . Lit.<sup>13,20</sup>: F. 225–227° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} + 33.7^\circ$ . Kationen-MS ( $T_r = 70^\circ$ ): 348 ( $M^+$ ), 330 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 320 ( $M^+ \cdot CO$ ), 312 ( $M^+ \cdot 2H_2O$ ), 302 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CO$ ), 284 ( $M^+ \cdot CO \cdot 2H_2O$ ), 274 m/e ( $M^+ \cdot H_2O \cdot 2CO$ ). Anionen-MS ( $T_r = 75^\circ$ ): 348 m/e ( $M^-$ ). IR: 3350 (OH), 1752 ( $\gamma$ -Lacton), 1730 (COOH), 1656 cm<sup>-1</sup> ( $\text{>} \text{C=CH}_2$ ). 100-MHz-NMR:  $\delta_{CDCl_3}^{Pseudo-D}$ , 1.52 (s, 18-H<sub>3</sub>), 2.62 (d,  $J = 10$  Hz, 6-H), 3.06 (d,  $J = 10$  Hz, 5-H), 3.86 (dd,  $J = 10$  Hz und 6 Hz, 3β-H), 4.92, 5.45 ppm (17-H<sub>2</sub>). Gesamtausbeute an 26 und 25 nach Rechromatographie der Mischfraktionen 24 bzw. 40%. Laut DC entstanden 26 + 25 auch bei Reduktion von 2 mit LiHAWO-tert. butyl, in Methanol im Verhältnis 1:2.

**Wagner-Meerwein-Umlagerung von Pseudo-GA<sub>1</sub> (25) zu 27 + 28.** 52 mg 25 wurden in 2 ml frisch dest. Trifluoressigsäure 64 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Einengen i. Vak. wurde der Rückstand an die gleiche Gewichtsmenge Florisil gebunden an 2 g Kieselgel chromatographiert (Elutionsmittel: Chloroform, Fraktionen zu 5 ml). Die Fraktionen 2–14 lieferten 33 mg (50%) Trifluoracetylverbindung 27. Aus Chloroform/Hexan Nadeln vom F. 265–268° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} + 55.5^\circ$  ( $c = 0.354$ ). Kationen-MS ( $T_r = 100^\circ$ ): 444 ( $M^+$ ), 426 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 400 ( $M^+ \cdot CO_2$ ), 382 ( $M^+ \cdot CO \cdot H_2O$ ), 357 ( $M^+ \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ ), 286 ( $M^+ \cdot CF_3COOH \cdot CO_2$ ), 268 ( $M^+ \cdot CF_3COOH \cdot CO \cdot H_2O$ ). Anionen-MS ( $T_r = 115^\circ$ ): 443 ( $M^- \cdot 1$ ), 424 ( $M^- \cdot HF$ ), 406 ( $M^- \cdot HF \cdot H_2O$ ), 373 ( $M^- \cdot 2CO \cdot CH_3$ ), 345 ( $M^- \cdot 3CO \cdot CH_3$ ), 329 ( $M^- \cdot 2CO \cdot CH \cdot CO_2$ ), 301 ( $M^- \cdot 3CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ ), 284 m/e ( $M^- \cdot CF_3COOH \cdot CO \cdot H_2O$ ). IR: 1790 (CF<sub>3</sub>COO), 1778 ( $\gamma$ -Lacton), 1740 (5-Ring-Keton), 1703 (COOH). Die Rückstände der Fraktionen 15–28 ergaben 19 mg (36%) 28. Aus Chloroform/Hexan Nadeln vom F. 262–266° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} + 38^\circ$  ( $c = 0.310$ ). Lit.<sup>13,20</sup>: F. 262–264° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} + 48^\circ$ . Kationen-MS ( $T_r = 115^\circ$ ): 348 ( $M^+$ ), 330 ( $M^+ \cdot H_2O$ ), 320 ( $M^+ \cdot CO$ ), 312 ( $M^+ \cdot 2H_2O$ ), 302 ( $M^+ \cdot CO \cdot H_2O$ ), 284 ( $M^+ \cdot CO \cdot 2H_2O$ ), 274 ( $M^+ \cdot 2CO \cdot H_2O$ ), 258 ( $M^+ \cdot H_2O \cdot CO \cdot CO_2$ ), 240 m/e ( $M^+ \cdot 2H_2O \cdot CO$ ). Anionen-MS ( $T_r = 105^\circ$ ): 347 ( $M^- \cdot 1$ ), 302 ( $M^- \cdot H_2O \cdot CO$ ), 259 ( $M^- \cdot H_2O \cdot 2CO \cdot CH_3$ ), 241 ( $M^- \cdot 2H_2O \cdot 2CO \cdot CH_3$ ), 231 m/e ( $M^- \cdot H_2O \cdot 3CO \cdot CH_3$ ). IR: 3435 (OH), 1770 ( $\gamma$ -Lacton), 1730 cm<sup>-1</sup> (5-Ring-Keton und COOH).

**Verseifung von Trifluoracetylverbindung 27 zu 28.** 40 mg 27 wurden in 1 ml Methanol mit 4 ml 5 proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung 10 Min. bei Raumtemp. stehengelassen. Filtration, Einengen i. Vak. und Kristallisation des Rückstandes aus Chloroform/Hexan ergab 30 mg (96%) 28 vom F. 262–264° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} + 40^\circ$  ( $c = 0.412$ ), das sich in allen Eigenschaften mit wie voranstehend dargestelltem 28 als identisch erwies.

**Danksagung**—Herrn Dr. D. Voigt danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, den Herren Dr. A. Zschunke und Dipl. Phys. M. Meyer, Martin-Luther-Universität Halle, für die Anfertigung der 100-MHz-NMR-Spektren.

## LITERATUR

- 'XIX. Mitteil. vgl. Lit.<sup>4</sup>; gleichzeitig Gibberelline I.VIII. Mitteil. LVII. Mitteil. vgl. D. Voigt, G. Adam, J. Schmidt und K. Schreiber, *Org. Mass Spectrom.* 12, 169 (1977).
- <sup>5</sup>Vgl. G. Adam, *Pharmazie* 29, 737 (1974) und dort angegebene Literatur.
- <sup>6</sup>B. Voigt und G. Adam, *Tetrahedron* 32, 1581 (1976).
- <sup>7</sup>E. P. Serebryakov, V. F. Kucherov und G. Adam, *Izvest. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 8, 1831 (1977).
- <sup>8</sup>Zur hier verwendeten Bezeichnung des ent-Gibberellan-Grundgerüstes vgl. J. W. Rowe, *The Common and Systematic Nomenclature of Cyclic Diterpenes*, 3rd Rev. Forest Product Laboratory, US Department of Agriculture, Madison, Wisconsin.

- \*Vorläufige Mitteil. vgl. G. Adam und T. v. Sung, *Tetrahedron Letters* 247 (1976).
- <sup>1</sup>Vgl.: N. S. Kobrina, E. P. Serebryakov, V. F. Kucherov, G. Adam und B. Voigt, *Tetrahedron* 29, 3425 (1973).
- <sup>2</sup>P. J. Keay, J. S. Moffatt und T. P. C. Mulholland, *J. Chem. Soc.* 1605 (1965).
- <sup>3</sup>Vgl.: J. C. Dalton und N. J. Turro, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 21, 499 (1970).
- <sup>4</sup>Vgl.: O. L. Chapman und D. S. Weiss, *Org. Photochem.* 3, 197 (1973).
- <sup>5</sup>Vgl.: D. S. Weiss, M. Haslanger und R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1050 (1976).
- <sup>6</sup>W. C. Agosta und S. Wolff, *Ibid.* 98, 4182 (1976).
- <sup>7</sup>Vgl.: B. E. Cross, J. P. Grove und A. Morrison, *J. Chem. Soc.* 2498 (1961) und weitere dort angegebene Literatur.
- <sup>8</sup>J. MacMillan und F. J. Pryce, *Ibid.* 740 (1967).
- <sup>9</sup>B. E. Cross, *Ibid.* 3022 (1960).
- <sup>10</sup>Vgl.: G. Adam und Ph. D. Hung, *Tetrahedron Letters* 3419 (1974).
- <sup>11</sup>Ph. D. Hung, Dissertation Halle (1974).
- <sup>12</sup>Zur Methodik vgl. M. von Ardenne, K. Steinfelder und R. Tümmker, *Elektronenenumlagerungs-Massenspektrographie organischer Substanzen*, Springer, Berlin (1971).
- <sup>13</sup>Bereits auf anderem Wege erhalten, jedoch nicht charakterisiert, vgl. N. S. Kobrina und V. F. Kucherov, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 164 (1970).
- <sup>14</sup>Vgl.: G. Schneider, G. Sembdner und K. Schreiber, *Gibberelline—ihre Derivate und Abbauprodukte*, Akademie, Berlin (1966).