

PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN—XXXIII¹

MOLEKULAR- UND KRISTALLSTRUKTUR EINES PHOTOPRODUKTS AUS GIBBERELLIN C

L. KUTSCHABSKY und G. RECK

Zentralinstitut für Molekularbiologie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin—Buch, DDR

und

G. ADAM* und T. v. SUNG†

Institut für Biochemie der Pflanzen der Akademie der Wissenschaften der DDR, Halle (Saale), DDR

(Received in Germany 22 May 1979)

Abstract—In connection with studies concerning the photochemistry of carbonyl gibberellins, the structure of a ring D seco photoproduct **1** obtained upon UV irradiation of gibberellin C has been established by X-ray analysis and the molecular packing determined. The lattice parameters are $a=b=11.935 \text{ \AA}$ and $c=31.717 \text{ \AA}$; the space group is $P4_32_12$. The final discrepancy factor R was 0.063.

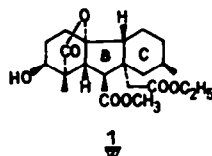
Kürzlich berichteten wir über die $n \rightarrow \pi^*$ Photochemie von gesättigten Diterpenoidketonen der Gibberellin C-Reihe, wobei als Hauptprozess Ring D-Öffnung zum entsprechenden γ, δ -ungesättigten Secoaldehyd und dessen "gekreuzte" intramolekulare Cycloaddition zu hochgespannten Oxetanen auftritt. Daneben isolierten wir geringe Mengen eines weiteren Photoprodukts $C_{22}H_{32}O_7$, für das aufgrund spektroskopischer Daten und mechanistischer Überlegungen die Struktur eines Secodiesters **1** vorgeschlagen wurde.² Nachfolgend wird über die unabhängige Sicherung von Konstitution und Stereochemie dieses Photoprodukts durch Röntgenkristallstrukturanalyse berichtet.

Von einem aus Äther/*n*-Hexan gezüchteten würfelförmigen Einkristall dieser Verbindung wurden mit dem automatischen Hilger-Watts-Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung an einem Graphitkristall monochromatisierter MoK_{α} -Strahlung 1575 symmetrieunabhängige Röntgenreflexe gewonnen. Das Kristallgitter besitzt tetragonale Symmetrie der Raumgruppe $P4_32_12$ mit den Gitterkonstanten $a=b=11.935$ und $c=31.717 \text{ \AA}$. In der Elementarzelle befinden sich 8 Moleküle. Die röntgenographisch bestimmte Dichte beträgt $D_x=1.199 \text{ g/cm}^3$.

Die Struktur wurde durch direkte Methoden mit dem MULTAN-Programm von Main *et al.*³ bestimmt. Es wurden 194 normierte Strukturaktoren (E -Werte) > 1.5 verwendet. Die Fourier-Synthese mit dem Phasensatz optimaler Gütekriterien lieferte die Lage aller Nichtwasserstoffatome. Sie wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate (Block-Diagonal-Verfahren) zunächst isotrop und dann anisotrop bis zu einem R -Wert von 0.12 verfeinert. Eine anschließende Differenzfouriersynthese ergab die Positionen aller Wasserstoffatome. Die Verfeinerung unter Einschluss der H-Atome lieferte einen R -Wert von 0.063. Tabelle 1 enthält die Lagekoordinaten aller Atome mit ihren Standardabweichungen.

Abbildung 1 zeigt die aus der dreidimensionalen Elektronendichtefunktion erhaltene und als Atommodell gezeichnete Molekülstruktur von **1** mit Angabe der Bindungslängen; Abbildung 2 enthält die Bindungswinkel. Die Standardabweichungen für die Bindungsabstände zwischen den Nichtwasserstoffatomen liegen im Bereich $0.005\text{--}0.008 \text{ \AA}$ und für die Bindungswinkel im Bereich $0.3\text{--}0.5^\circ$.

Im Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse wurden Konstitution und Stereochemie des Photoprodukts wie in **1** angegeben, eindeutig gesichert. Insbesondere nimmt die Methylgruppe an C(13) die äquatoriale β -Position ein. Ebenso ist die Hydroxygruppe an C(3) β -(jedoch axial-)ständig und weist damit an diesem Asymmetriezentrum umgekehrte Konfiguration wie ein bereits früher untersuchtes Cyclobutan-anneliertes Gibberellin-C-Derivat⁴ auf. Die nach Spaltung des Ringes D entstandene α -ständige Seitenkette an C(8) besitzt *cis*-Anordnung zum γ -Lactonring am Ring A und ist in α -Richtung weitergefaltet. Der Lactonring zeigt in guter Näherung die Symmetrie C_2 (Spiegelebene durch C(5)) und ist demnach in "envelope"-Konformation fixiert. Der Ring B nimmt die "half-chair"-Konformation ein (Symmetrie C_2 mit Drehachse durch C(6)). Beim Übergang vom intakten C/D-Ringgerüst⁴ zur D-seco-Verbindung **1** entspannt sich der Ring C zur nahezu idealen Sesselkonformation. Die Konformation der 6β -ständigen Methoxycarbonyl-Funktion ist wie in der Newman-Projektion angegeben (vgl. Abb. 3) durch den Torsionswinkel $O(7)\text{--}C(7)\text{--}C(6)\text{--}C(5)$ von -31.5° charakterisiert. Die Konformation der 8α -ständigen Seitenkette wird durch die in Abb. 3 dargestellten Torsionswinkel beschrieben. Die Positionen von C(6), C(9) und C(14) relativ zu



†Neue Anschrift: Forschungszentrum der SRV, Hanoi, SRV.

Tabelle 1. Relative Atomkoordinaten ($\times 10^{-4}$ bzw. für H-Atome $\times 10^{-3}$; Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x/a	y/b	z/c
C(1)	-113 (4)	8669 (4)	4317 (2)
C(2)	1182 (5)	8780 (5)	4364 (2)
C(3)	1757 (5)	8966 (5)	4142 (2)
C(4)	1300 (4)	8162 (4)	3779 (2)
C(5)	56 (5)	8437 (5)	3732 (1)
C(6)	-593 (4)	7834 (4)	3370 (1)
C(7)	-949 (4)	8635 (4)	3038 (1)
C(8)	-1631 (4)	7237 (5)	3588 (1)
C(9)	-1613 (4)	7736 (4)	4034 (1)
C(10)	-393 (4)	7935 (4)	4140 (1)
C(11)	-2404 (4)	7143 (4)	4344 (2)
C(12)	-3588 (4)	7304 (4)	4161 (2)
C(13)	-3722 (4)	6978 (5)	3695 (2)
C(14)	-2802 (4)	7486 (4)	3408 (2)
C(15)	-1431 (4)	5928 (5)	3584 (1)
C(16)	-1437 (5)	5473 (4)	3150 (2)
C(17)	-4868 (5)	7363 (6)	3528 (3)
C(18)	2028 (5)	8200 (6)	3797 (2)
C(19)	1202 (5)	6992 (5)	3970 (2)
C(20)	-1413 (7)	8831 (6)	2319 (2)
C(21)	-327 (7)	5001 (7)	2559 (2)
C(22)	800 (8)	5159 (9)	2417 (4)
O(3)	1392 (5)	10089 (5)	4024 (1)
O(10)	242 (5)	6890 (5)	4182 (1)
O(7)	-1194 (4)	9995 (5)	3083 (1)
O(71)	-1001 (5)	8134 (5)	2662 (1)
O(16)	-2251 (4)	5193 (4)	2949 (1)
O(161)	-414 (5)	5387 (5)	2994 (1)
O(19)	1894 (5)	6240 (4)	3964 (1)
H(11)	-41 (5)	942 (5)	447 (2)
H(12)	-46 (5)	834 (5)	478 (2)
H(21)	141 (5)	941 (5)	479 (2)
H(22)	139 (5)	807 (5)	465 (2)
H(3)	238 (5)	878 (5)	419 (2)
H(5)	-5 (5)	933 (5)	366 (2)
H(6)	-14 (5)	733 (5)	314 (2)
H(9)	-198 (5)	849 (5)	406 (2)
H(111)	-217 (5)	630 (5)	440 (2)
H(112)	-233 (5)	749 (5)	462 (2)
H(121)	-415 (5)	681 (5)	433 (2)
H(122)	-373 (5)	817 (5)	416 (2)
H(13)	-363 (5)	612 (5)	371 (2)
H(141)	-292 (5)	831 (5)	334 (2)
H(142)	-287 (5)	702 (5)	312 (2)
H(151)	-67 (5)	581 (5)	369 (2)
H(152)	-200 (5)	550 (5)	378 (2)
H(171)	-494 (5)	714 (5)	322 (2)
H(172)	-343 (5)	703 (5)	372 (2)
H(173)	-493 (5)	819 (5)	351 (2)
H(181)	172 (5)	772 (5)	313 (2)
H(182)	206 (5)	898 (5)	323 (2)
H(183)	283 (5)	803 (5)	341 (2)
H(201)	-146 (7)	847 (7)	203 (3)
H(202)	-223 (7)	909 (7)	240 (3)
H(203)	-90 (7)	941 (7)	228 (3)
H(211)	-47 (7)	416 (7)	234 (3)
H(212)	-84 (7)	539 (7)	236 (3)
H(221)	98 (9)	491 (9)	210 (3)
H(222)	108 (9)	600 (9)	241 (3)
H(223)	144 (9)	477 (9)	238 (3)
H(03)	233 (5)	1015 (5)	383 (2)

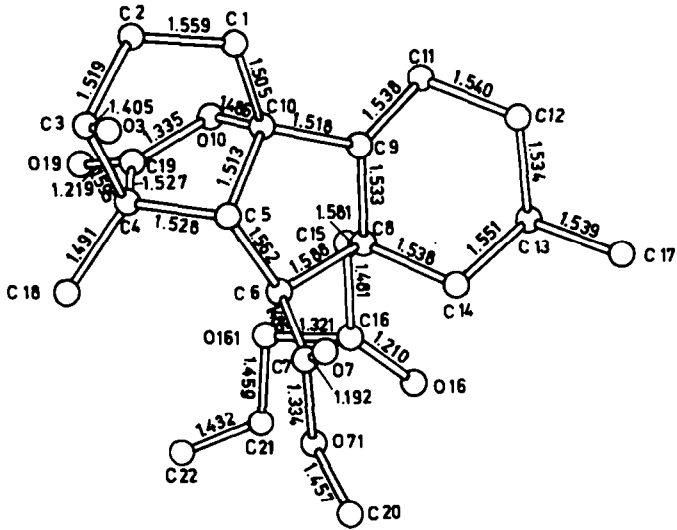


Abb. 1. Räumliche Molekülstruktur des Secogibberellin-Derivats 1 einschließlich der Bindungsabstände (Standardabweichungen $< 0.008 \text{ \AA}</math>).$

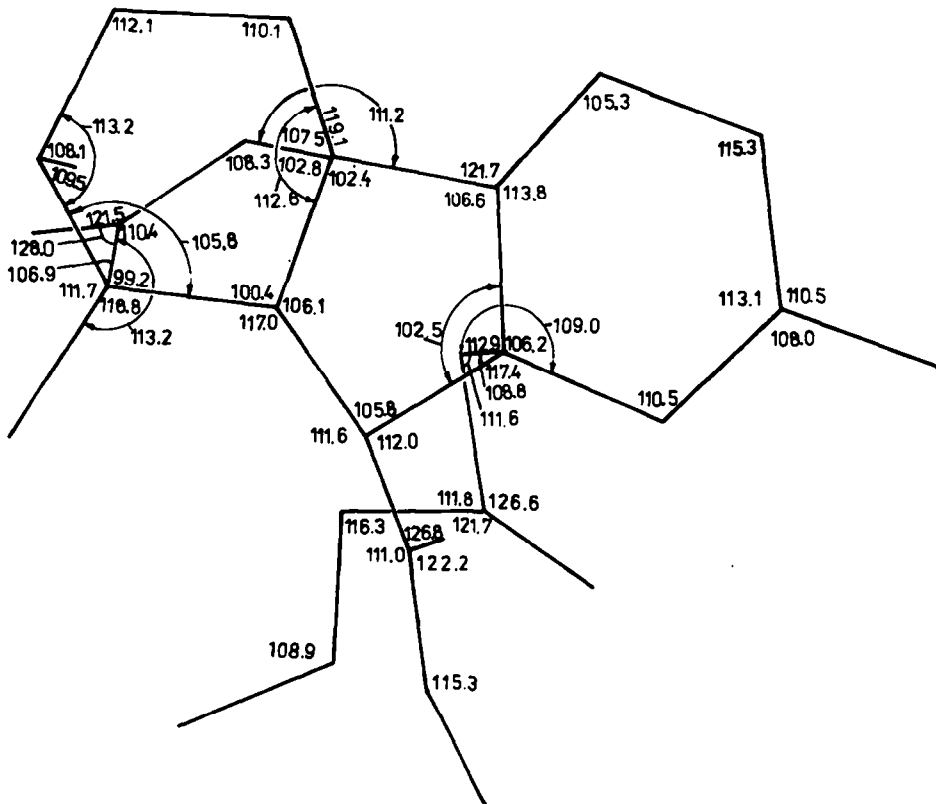


Abb. 2. Darstellung der Bindungswinkel von 1 (Standardabweichungen $< 0.5^\circ</math>).$

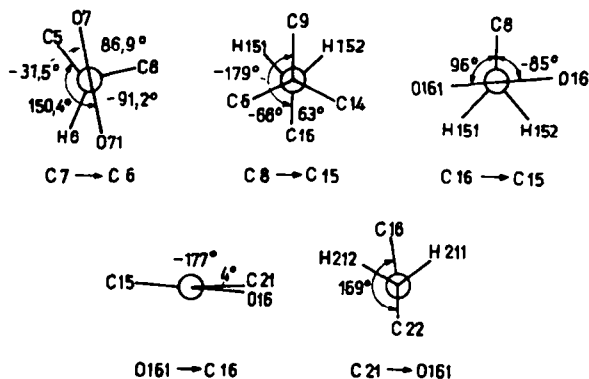


Abb. 3. Darstellung einiger Torsionswinkel von 1 in Newman-Projektion.

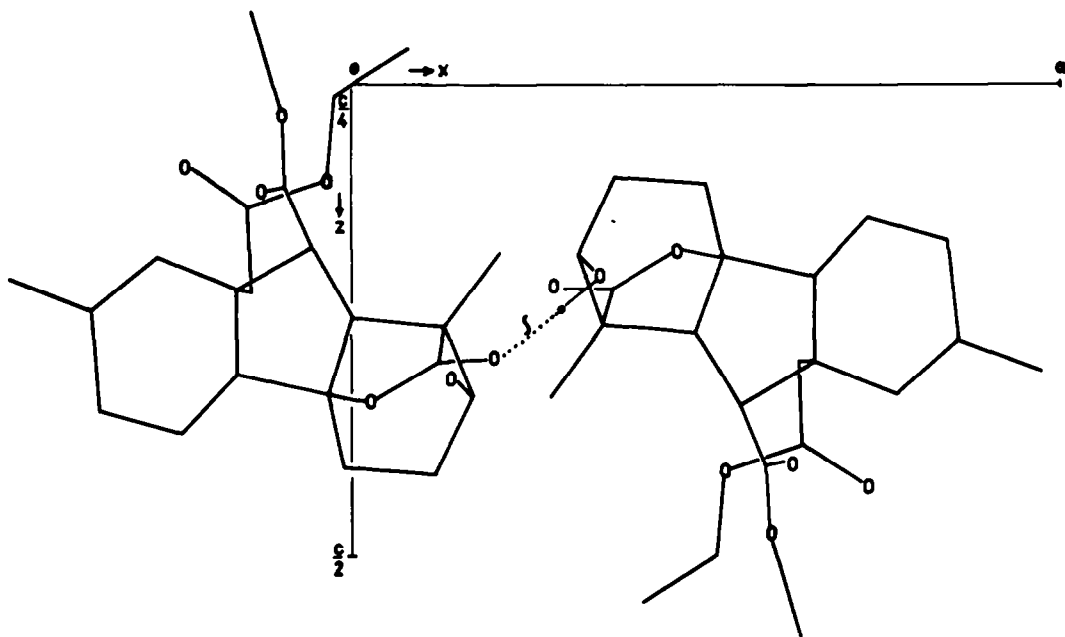


Abb. 4. Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle.

C(16), H(151) und H(152) sowie von C(22), H(211) und H(212) relativ zu C(16) entsprechen einer gestaffelten Anordnung, während bei den Torsionswinkeln C(21), O(161), C(16), C(15) und C(21), O(161), C(16), O(16) eine starke Asymmetrie zu beobachten ist, die auf intermolekulare Wechselwirkung zurückzuführen sein dürfte.

Die intermolekulare Verknüpfung der Moleküle in x- und y-Richtung erfolgt durch die Wasserstoffbrücke O(3)-H...O(19) mit einem O-O-Abstand von 2.75 Å, welche die Moleküle zu Ketten um die zweizähligen Schraubenachsen verknüpft (Abb. 4). In z-Richtung treten nur van der Waals-Kontakte auf.

LITERATUR

- ¹XXXII. Mitteil. vgl. 2; Gibberelline LXXII. Mitteil., LXXI. Mitteil. G. Schneider und W. Schieman, *Biochem. Physiol. Pflanzen*, im Druck.
- ²G. Adam und T. v. Sung, *Tetrahedron* **35**, 557 (1979).
- ³P. Main, M. M. Woolfson und G. Germain, *MULTAN—A Computer Programme for the Automatic Solution of Crystal Structures*, Universitäten von York, England und Leuven, Belgien.
- ⁴L. Kutschabsky, G. Reck, B. Voigt und G. Adam, *Tetrahedron* **32**, 2021 (1976).