

Spannend: neue Syntheserouten zu cyclischen Endiinen

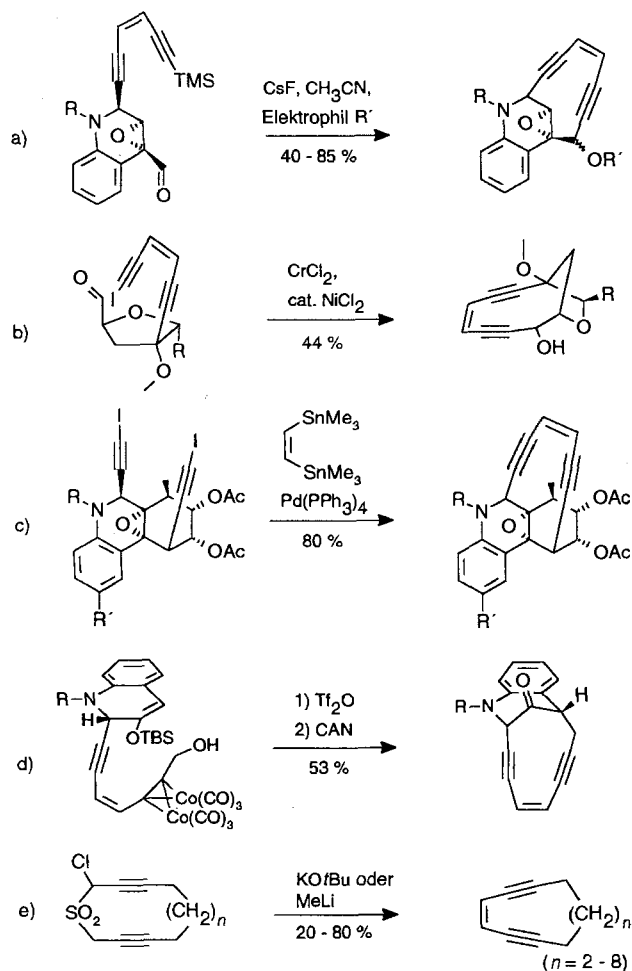
Burkhard König*

Die besondere Faszination gespannter cyclischer Endiine liegt in ihrer intrinsischen Neigung zur thermischen Cyclisierung, ein Aspekt, der die Endiinforschung seit ihren Anfängen vor mehr als 20 Jahren stimuliert^[1]. So ist es diese Reaktivität der Endiinstruktureinheit, die die pharmakologische Wirksamkeit von Naturstoffen wie Dynemicin A bedingt^[2].

Die Synthese des Endiingrundgerüsts erfordert milde Reaktionsbedingungen bei gleichzeitig hoher Triebkraft der Ring-

schlußreaktion. Verschiedene Wege sind beschriftet worden, gespannte cyclische Endiine aufzubauen. Schema 1 faßt wichtige Ansätze zusammen: Die wohl am häufigsten verwendete Ringschlußreaktion ist die Acetylid-Carbonyladdition (Schema 1, Weg a und b)^[3]. Durch die doppelte Palladium-katalysierte Kupplung von Iodalkinen mit *cis*-1,2-Bis(trimethylstannylethylen) wurden daneben von Danishefsky et al. auf effiziente Weise hochsubstituierte Endiinzehnringe erhalten (Weg c)^[4]. Auch durch Substitutionsreaktionen können Endiinzehnringe aufgebaut werden, wobei allerdings die Ringspannung für die Cyclisierungsreaktion verringert werden muß (Weg d)^[5]. Im Gegensatz zur Ringschlußreaktion nutzte Nicolaou die Ringverengung cyclischer Vorläufer zur Synthese einfacher und gespannter cyclischer Endiine (Weg e)^[6].

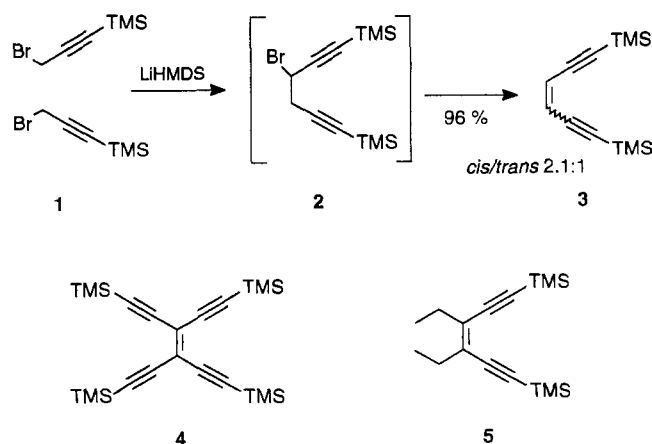
Daß gespannte cyclische Endiine auch über carbenoide Zwischenstufen zugänglich sind, konnten Jones, Huber und Mathews jetzt zeigen^[7]. Ihre Methode baut auf einer von derselben Arbeitsgruppe im letzten Jahr vorgestellten^[8] Tandem-Carbenoid-Kupplungs-Eliminierungs-Sequenz zweier Propargylbromideinheiten **1** auf. Die Synthese des acyclischen Endiins, Bis(trimethylsilyl)hexaendiin **3**, gelang hier durch Umsetzung



Schema 1. CAN = Cerammoniumnitrat.

[*] Dr. B. König

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5388
E-mail: KOENIG@SGI3.ORG-CHEM.NAT.TU-BS.DE



von Trimethylsilylpropargylbromid mit Lithiumhexamethyldisilazid (LiHMDS) bei -85°C in einer THF-HMPT-Mischung (HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid). In guten Ausbeuten wurde eine *cis-trans*-Selektivität von etwa 2:1 erreicht. Vermutlich bildet sich dabei zunächst ein propargyliches Carben, das intermolekular in die C-H-Bindung eines weiteren Propargylbromids inseriert. Die E2-Eliminierung von HBr aus dem intermediär entstehenden Bromid **2** führt dann zum Produkt.

