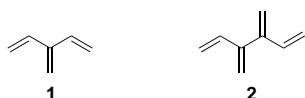


Synthese der ersten Mitglieder der fundamentalen Kohlenwasserstoffklasse der Dendralene**

Simon Fielder, Daryl D. Rowan und Michael S. Sherburn*

Von allen Klassen konjugierter Polyene wurde den Dendralenen am wenigsten Aufmerksamkeit zuteil.^[1] Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine acyclische Polyolefinstruktur aus, in der sowohl der ungesättigte Charakter als auch die Kreuzkonjugation maximal ausgeprägt sind. Die einfachste Verbindung dieser Gruppe, [3]Dendralen (3-Methylen-1,4-pentadien **1**), ist eine flüchtige, zur raschen Dime-



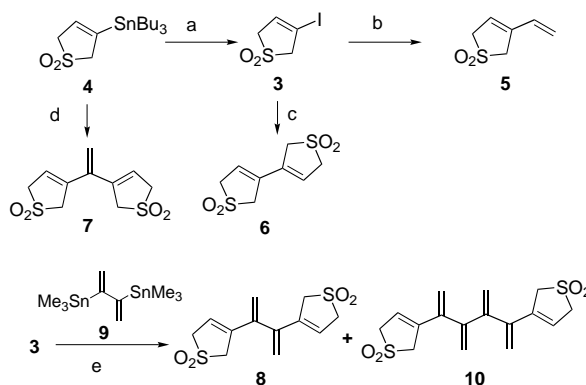
risierung neigende Substanz.^[2] [3]Dendralen wurde bisher auf folgenden Wegen hergestellt: in niedrigen Ausbeuten durch klassische Durchflussrohr-Thermolyse von Esterderivaten,^[3a-d] durch Hofmann-Eliminierung,^[3e] durch thermisch induzierte Isomerisierung von 1,2-Hexadien-5-in und anschließende partielle Hydrierung^[3f] sowie durch Vakuum-Flash-Pyrolyse von 3-Vinyl-3-sulfolen.^[3g] Das zur Polymerisation neigende [4]Dendralen (3,4-Dimethylen-1,5-hexadien **2**) wurde in niedrigen Ausbeuten erhalten durch thermisch induzierte Isomerisierungs- und Eliminierungsreaktionen^[1] sowie durch Hochtemperatur-Fragmentierung eines Sulfolanderivats.^[4]

Überraschenderweise wurde bisher noch nicht über höhere Mitglieder dieser fundamentalen Kohlenwasserstoffklasse berichtet; außerdem sind die spektroskopischen Daten für das Trien **1** und das Tetraen **2** unvollständig.^[5] Wir berichten hier über die Synthese der [*n*]Dendralene mit *n* = 3–6 durch eine einheitliche Strategie sowie über ihre spektroskopischen Eigenschaften. Wir zeigen ferner, dass unsere Methode auch für die Synthese höherer Mitglieder dieser Gruppe geeignet ist.

Vor dem Hintergrund der bekannten Instabilität von [3]- und [4]Dendralen **1** bzw. **2** planten wir eine Synthesestrategie, bei der jeder endständige Butadienrest des Dendralen-

Zielmoleküls als 3-Sulfolen-Derivat^[6] maskiert wird. Vorausgesetzt, die thermische Eliminierung von SO₂ aus den maskierten Derivaten ließe sich durchführen, würde sich das Problem der [*n*]Dendralensynthese im Wesentlichen auf den Aufbau und die Verknüpfung geeignet funktionalisierter Ethylen- und Butadien-Synthesebausteine beschränken. Wir entschieden uns für Stille-Kreuzkupplungen^[7] zur Verknüpfung dieser C₂- und C₄-Einheiten, da die erforderlichen Vinylstannan- und Vinyljodid-Vorstufen gut zugänglich sein sollten und diese Funktionalitäten bei den Reaktionspartnern leicht ausgetauscht werden können. Darüber hinaus sind die Bedingungen der Stille-Reaktion mild genug, dass nicht mit einer zu frühen cheletropen Eliminierung von SO₂ aus den maskierten Dendralenprodukten zu rechnen war, die zur Zersetzung der Produkte führen würde.

Die Synthese der maskierten [3]-, [4]-, [5]- und [6]Dendralene ist in Schema 1 skizziert. Der Schlüssel-Synthesebaustein, 3-Iod-3-sulfolen **3**,^[8] war rasch durch Umsetzung von 3-Tributylstannyl-3-sulfolen **4** mit Iod zugänglich.^[9] Die [3]Dendralenvorstufe, 3-Vinyl-3-sulfolen **5**,^[3g] wurde daraus



Schema 1. Synthese der maskierten Dendralene. a) I₂, CH₂Cl₂, Ar, 1 h, 80%; b) Bu₃SnCH=CH₂ (1.2 Äquiv.), [PdCl₂(CH₃CN)₂] (0.05 Äquiv.), DMF, RT, Ar, 2 h, 92%; c) **4** (1.0 Äquiv.), [PdCl₂(CH₃CN)₂] (0.05 Äquiv.), DMF, RT, Ar, 18 h, 95%; d) CH₂=CBr₂ (0.5 Äquiv.), [PdCl₂(CH₃CN)₂] (0.05 Äquiv.), DMF, 40 °C, Ar, 36 h, 11%; e) **9** (1.0 Äquiv.), [PdCl₂(CH₃CN)₂] (0.10 Äquiv.), DMF, 60 °C, Ar, 72 h, 43% **8** und 30% **10**.

in hoher Ausbeute durch Stille-Kupplung mit Vinyltributylstannan erhalten, und die [4]Dendralenvorstufe **6**^[8] entstand in ebenfalls hoher Ausbeute bei der Kupplung äquimolarer Mengen an **3** und **4**. Die [5]Dendralenvorstufe **7**^[8] schließlich ging aus der zweifachen Stille-Kupplung von 1,1-Dibromethylen mit dem Stannan **4** hervor.^[10, 11] Das maskierte [6]Dendralen **8**^[8] synthetisierten wir durch zweifache Kreuzkupplung von 2,3-Bis(trimethylstannyl)-1,3-butadien **9**^[12] mit **3**; aus dieser Reaktion ging auch die [8]Dendralenvorstufe **10**^[8] als Nebenprodukt hervor.

Die maskierten [*n*]Dendralene **5–8** und **10** sind weiße, kristalline Feststoffe, die bei Raumtemperatur unter Stickstoff mehr als einen Monat lang stabil sind. Eine Thermolyse in Lösung scheiterte an der Unlöslichkeit der Verbindungen, doch gehen die Vorstufen **5–8** beim Erhitzen auf 450 °C unter Argon (Atmosphärendruck) eine glatte cheletrope Eliminierungsreaktion unter SO₂-Abspaltung ein, wodurch spektroskopisch reine Proben der jeweiligen Dendralene erhalten werden (Schema 2). [8]Dendralen wurde hingegen aus **10**

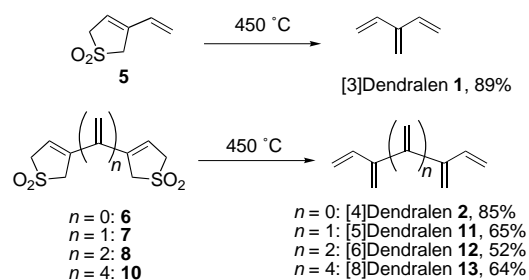
[*] Dr. M. S. Sherburn
School of Chemistry, University of Sydney
Sydney, NSW 2006 (Australien)
Fax: (+61)2-9351-6650
E-mail: M.Sherburn@chem.usyd.edu.au

Dr. S. Fielder,^[+] Dr. D. D. Rowan
Horticulture and Food Research Institute of New Zealand Ltd.
Private Bag 11030, Palmerston North (Neuseeland)

[+] Weitere Adresse:
Institute of Fundamental Sciences
Massey University
Private Bag 11222, Palmerston North (Neuseeland)

[**] Wir danken Dr. Patrick Edwards, Massey University, für NMR-Analysen und Prof. Damon Ridley, University of Sydney, für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 2. „Demaskierung“ der Dendralene.

durch Thermolyse im Vakuum erhalten. In allen Fällen wurde das Produkt in einer Kühlfalle bei Flüssigstickstoff-Temperatur aufgefangen, und nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden die farblosen Öle in ein mit CDCl_3 befülltes NMR-Röhrchen überführt. Die Dendralene polymerisieren in verdünnter CDCl_3 -Lösung nur langsam, sodass für alle Verbindungen vollständige spektroskopische Daten erhalten werden konnten (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Dendralene.

<p>[3]Dendralen 1: $R_f = 0.60$ (SiO_2, Hexan); IR (CDCl_3): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 3092, 3009, 2978, 1601, 1585, 990 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.47$ (dd, $^3J = 17.6, 11.2 \text{ Hz}$, 2H), 5.42 (dd, $^3J = 17.6, ^2J = 1.5 \text{ Hz}$, 2H), 5.17 (br. d, $^3J = 11.2 \text{ Hz}$, 2H), 5.17 (br. s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.5$ (quart. C), 135.7 (CH), 115.6 (CH_2), 115.4 (CH_2); UV/Vis (0.4% CDCl_3 in EtOH): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 232.2 \text{ nm}$ (8200); GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%): 80 (71) [M^+], 79 (100) [$M^+ - \text{H}$]; HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C_6H_8: 80.0626; gef.: 80.0630</p> <p>[4]Dendralen 2: $R_f = 0.60$ (SiO_2, Hexan); IR (CDCl_3): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 3092, 3009, 2974, 1583, 990 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.44$ (dd, $^3J = 17.4, 10.6 \text{ Hz}$, 2H), 5.25 (m, 2H), 5.19 (br. d, $^3J = 17.4 \text{ Hz}$, 2H), 5.11 (br. d, $^3J = 10.6 \text{ Hz}$, 2H), 5.07 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.4$ (quart. C), 137.4 (CH), 117.7 (CH_2), 116.5 (CH_2); UV/Vis (0.4% CDCl_3 in EtOH): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 222.8 \text{ nm}$ (13500); GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%): 106 (35) [M^+], 105 (45) [$M^+ - \text{H}$], 91 (100) [$M^+ - \text{CH}_3$]; HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C_8H_{10}: 106.0782; gef.: 106.0779</p> <p>[5]Dendralen 11: $R_f = 0.48$ (SiO_2, Hexan); IR (CDCl_3): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 3092, 1580, 1131, 991 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.44$ (dd, $^3J = 17.4, 10.6 \text{ Hz}$, 2H), 5.34 (dd, $^3J = 17.4; ^2J = 1.5 \text{ Hz}$, 2H), 5.26 (s, 2H), 5.23 (m, 2H), 5.14 (br. d, $^3J = 10.6 \text{ Hz}$, 2H), 5.12 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.9$ (quart. C), 146.5 (quart. C), 136.9 (CH), 116.8 (CH_2), 116.4 (CH_2); UV/Vis (0.4% CDCl_3 in EtOH): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 219.8 \text{ nm}$ (22000); GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%): 132 (13) [M^+], 131 (48) [$M^+ - \text{H}$], 117 (100) [$M^+ - \text{CH}_3$]; HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$: 132.0939; gef.: 132.0914</p> <p>[6]Dendralen 12: $R_f = 0.49$ (SiO_2, Hexan); IR (CDCl_3): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 3092, 2978, 2875, 1581, 1113, 989 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.46$ (ddd, $^3J = 17.4, 10.5, ^4J = 0.9 \text{ Hz}$, 2H), 5.29 (br. d, $^3J = 17.4 \text{ Hz}$, 2H), 5.28 (m, 2H), 5.26 (m, 2H), 5.13 (br. d, $^3J = 10.5 \text{ Hz}$, 2H), 5.09 (m, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.3$ (quart. C), 146.4 (quart. C), 137.8 (CH), 117.7 (CH_2), 117.4 (CH_2), 116.2 (CH_2); UV/Vis (0.4% CDCl_3 in EtOH): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 220.0 \text{ nm}$ (25000); GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%): 158 (16) [M^+], 157 (53) [$M^+ - \text{H}$], 143 (56) [$M^+ - \text{CH}_3$], 129 (100) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$: 158.1095; gef.: 158.1090</p> <p>[8]Dendralen 13: $R_f = 0.40$ (SiO_2, Hexan); IR (CDCl_3): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 3093, 3008, 2930, 1577, 1319, 1131, 990 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.46$ (dd, $^3J = 17.4, 10.5 \text{ Hz}$, 2H), 5.36–5.25 (m, 8H), 5.12 (m, 8H); $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.5$ (quart. C), 147.3 (quart. C), 146.9 (quart. C), 137.7 (CH), 117.8 (CH_2), 117.5 (CH_2), 117.2 (CH_2), 116.2 (CH_2); UV/Vis (0.4% CDCl_3 in EtOH): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 220.6 \text{ nm}$ (25000); GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%): 210 (10) [M^+], 209 (31) [$M^+ - \text{H}$], 195 (100) [$M^+ - \text{CH}_3$]; HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$: 210.1409; gef.: 210.1405</p>

Alle Mitglieder der Dendralenfamilie sind thermisch bemerkenswert stabil: Bei GC/EI-MS-Analysen wurde jeweils nur ein Peak beobachtet, und es wurde ein Molekülion in Einklang mit der erwarteten Spezies detektiert. Bei der Fragmentierung der Dendralene unter EI-MS-Bedingungen werden nacheinander Methylengruppen abgespalten.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren^[13] wird das erwartete ABX-System für ein monosubstituiertes Alken beobachtet, wobei das Signal für das C2-Methinproton als ein isoliertes Dublett von Dubletts ($^3J = 17.4–17.6, 10.5–11.2 \text{ Hz}$) bei tiefstem Feld erscheint ($\delta = 6.44–6.47$). Die gut aufgelösten übrigen Signale ($\delta = 5.09–5.42$) sind im Falle des [3]Dendralens bei 270 MHz erster Ordnung, aber bei höheren Mitgliedern der Familie zunehmend komplizierter. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Dendralene^[13] sind besonders informativ; es treten Signale in drei getrennten Bereichen auf: $\delta = 115.4–117.7$ (Methylen-C-Atome), 135.7–137.8 (Methin-C-Atome) und 144.5–147.3 (quartäre C-Atome).

Die Dendralene zeigen im UV/Vis-Spektrum ein einzelnes Absorptionsmaximum^[13] ($\lambda_{\text{max}} = 219.8–232.2 \text{ nm}$; 0.4% CDCl_3 in Ethanol), was die nicht planare, nicht konjugierte Anordnung von *s-trans*-1,3-Butadien- und Ethylen-Einheiten bestätigt.^[14] In erster Näherung korrelieren die Extinktionskoeffizienten der Dendralene mit der Zahl ihrer 1,3-Butadien-Einheiten.

Wir haben hiermit die Synthese der ersten vier Mitglieder der Dendralenfamilie durch eine modulare Strategie beschrieben, bei der die exponierten terminalen 1,3-Butadien-Einheiten als 3-Sulfolenderivate geschützt werden. Die Übertragbarkeit dieser Methode auf die Synthese höherer Mitglieder wurde durch die Synthese des [8]Dendralens demonstriert. Der so eröffnete Zugang zu dieser fundamentalen (und doch vernachlässigten^[1]) Klasse kreuzkonjugierter Kohlenwasserstoffe macht den Weg frei für Untersuchungen ihrer Struktur, Reaktivität und Eigenschaften.^[15, 16]

Eingegangen am 25. Juli 2000 [Z15526]

- [1] H. Hopf, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 947–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 947–959.
- [2] W. S. Trahanovsky, K. A. Koeplinger, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4711–4716.
- [3] a) A. T. Bloomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 81–83; b) W. J. Bailey, J. Economy, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1133–1136; c) A. T. Bloomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1806–1809; d) W. J. Bailey, C. H. Cunov, L. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2787–2790; e) H.-D. Martin, M. Eckert-Macsic, B. Mayer, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 833; H.-D. Martin, M. Eckert-Macsic, B. Mayer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 807–809; f) H. Priebe, H. Hopf, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 299–300; H. Priebe, H. Hopf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 286–287; g) J. I. G. Cadogan, S. Craddock, S. Gillam, I. Gosney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 114–115.
- [4] P. T. Brain, B. A. Smart, H. E. Robertson, M. J. Davis, D. W. H. Rankin, W. J. Henry, I. Gosney, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2767–2773.
- [5] Bezüglich des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von **1** gibt es in der Literatur unterschiedliche Angaben (siehe Fußnote [26] in Lit. [2]), die für **2** angegebenen $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten sind unvollständig,^[4] und bisher wurden keine MS-Daten von **2** veröffentlicht.
- [6] T. Chou, H.-H. Tso, *Org. Prep. Proced. Int.* **1989**, 21, 257–296.
- [7] V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, *Org. React.* **1997**, 50, 1–652.
- [8] Alle neuen Verbindungen wurden durch ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR-, UV/Vis- und Massenspektren charakterisiert sowie durch Verbrennungsanalysen und/oder hochaufgelöste Massenspektren.

- [9] a) S. P. Bew, J. B. Sweeney, *Synthesis* **1994**, 698; b) S. P. Bew, J. B. Sweeney, *Synlett* **1997**, 1273–1274.
- [10] E. N. Jacobsen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2023–2032.
- [11] Diese Reaktion liefert auch eine signifikante Menge an 3-Sulfolen, dem Produkt der Protiodestannylierung. Eine Ausbeuteverbesserung war weder mit $[\text{Pd}_2(\text{dba}_3)]/\text{Ph}_3\text{As}/\text{NMP}$ möglich (V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585–9595; dba = Dibenzylidenacetone, NMP = *N*-Methylpyrrolidin) noch mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3/\text{MeCN}$ (S. Torii, H. Okumoto, T. Tadokoro, A. Nishimura, M. Rashid, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2139–2142). Ein alternativer Weg wäre die Kupplung des Iodids **3** mit einem 1,1-Bis(trialkylstannyl)ethylen. Bis jetzt gelang uns die Synthese von 1,1-Bis(trimethylstannyl)ethylen allerdings nicht (T. N. Mitchell, A. Amamria, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, 47–56).
- [12] H. J. Reich, I. L. Reich, K. E. Yelm, J. E. Holladay, D. Gschneidner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6625–6635.
- [13] Die Hintergrundinformationen enthalten ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und UV/Vis-Spektren der $[n]$ Dendralene.
- [14] Elektronenbeugungs-Untersuchungen in der Gasphase sprechen dafür, dass $[3]$ Dendralen eine Konformation einnimmt, bei der eine planare *s-trans*-1,3-Butadien-Einheit vorliegt und die 2-Vinylgruppe um 40° aus dieser Ebene herausgedreht ist: A. Almenningen, A. Gatail, D. S. B. Grace, H. Hopf, P. Klæboe, F. Lehrich, C. J. Nielsen, D. L. Powell, M. Tratteberg, *Acta Chem. Scand.* **1988**, *A42*, 634–650. $[4]$ Dendralen verhält sich ähnlich; es nimmt eine *s-trans,s-trans*-*gauche*-Konformation ein.^[2]
- [15] Mögliche Anwendungen für Dendralene in molekularen elektronischen und ferromagnetischen Vorrichtungen: a) M. R. Bryce, M. A. Coffin, P. J. Skabara, A. J. Moore, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1955–1962; b) N. Tyutyulkov, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 345–352.
- [16] „Erweiterte Dendralene“, bei denen sich Ethinyl-Einheiten zwischen den „Etheno“-Gruppen^[1] befinden, wurden beschrieben: a) A. M. Boldi, J. Anthony, V. Gramlich, C. B. Knobler, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 779–796; b) Y. Zhao, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 458–459; c) Y. Zhao, R. McDonald, R. R. Tykwinski, *Chem. Commun.* **2000**, 77–78.

Chemo-, regio- und stereoselektive Cyclisierung von 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienen mit funktionalisierten Epoxiden**

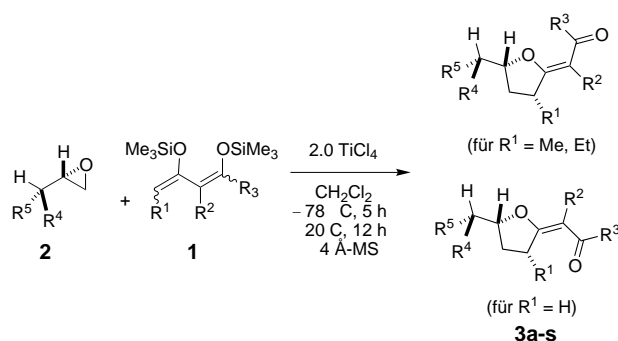
Peter Langer* und Tobias Eckardt

Dominoreaktionen sind in der Organischen Chemie von großer Bedeutung, da sie einen effizienten Aufbau komplexer Moleküle in Eintopfverfahren ermöglichen.^[1] Trotz der Einfachheit der Idee sind bisher nur wenige Cyclisierungen von 1,3-Dianionen und 1,3-Dianionäquivalenten mit 1,2-Dielektrophilen vorgestellt worden.^[2] Für Reaktionen dieses Typs bestehen einige prinzipielle Schwierigkeiten: Einerseits sind Dianionen sehr reaktive Bausteine, die sowohl als Nucleo-

phile als auch als Basen reagieren können; andererseits handelt es sich bei 1,2-Dielektrophilen häufig um labile Verbindungen, die eine Reihe von Nebenreaktionen (Bildung offenkettiger 2:1-Produkte, Single-Elektron-Transfer(SET)-Reaktionen, Eliminierung, Polymerisierung, Zersetzung, Fragmentierung) eingehen können. In Zusammenhang mit unseren Arbeiten^[3] zur Entwicklung von Dominoreaktionen von Dianionen und Dianionäquivalenten haben wir vor kurzem die ersten Cyclisierungen dilithierter 1,3-Dicarbonylverbindungen mit Oxalsäuredielektrophilen vorgestellt.^[4] Diese Reaktionen ermöglichen einen effizienten, regio- und stereoselektiven Zugang zur pharmakologisch wichtigen Substanzklasse der γ -Alkylidenbutenolide.

Wir möchten hier die unseres Wissens ersten Lewis-Säure-vermittelten Cyclisierungen von 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienen, elektroneutralen 1,3-Dianionäquivalenten,^[5] mit Epoxiden vorstellen. Diese Reaktionen erlauben eine hocheffiziente Herstellung einer großen Bandbreite von 2-Alkylidentetrahydrofuranen mit unterschiedlichen Substituenten und funktionellen Gruppen.^[6, 7] Die neuen Cyclisierungen verlaufen nicht nur mit sehr guter Chemo-, sondern auch mit sehr guter Regio- und Stereoselektivität. Die Cyclisierungsprodukte sind wertvolle Vorstufen zur Synthese pharmakologisch relevanter Tetrahydrofuranerivate und Naturstoffe.^[8] Die präparative Nützlichkeit unserer Cyclisierungsreaktion wird durch die Synthese von Methylnonactat, einer bekannten Synthesevorstufe des Naturstoffs Nonactin, demonstriert.

Unsere ersten Versuche, eine Cyclisierung des ausgehend von Acetessigester hergestellten 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien **1a**^[5c] mit Propenoxid **2a** zu induzieren, verliefen enttäuschend (Schema 1, Tabelle 1). Die Verwendung von



Schema 1. Cyclisierung der Epoxide **2** mit den 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-dienen **1**.

Tabelle 1. Optimierung der Reaktion des Epoxids **2a** mit dem Dien **1a**.

Nr.	Lewis-Säure (Äquiv.)	2a [Äquiv.]	t [h] ^[a]	Ausb. [%] ^[b]
1	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2.0)	1	5 + 12	0
2	Me_3SiOTf (2.0)	1	5 + 12	0
3	ZnCl_2 (2.0)	1	0 + 12	0
4	TiCl_4 (2.0)	1	0 + 12 ^[c]	0
5	TiCl_4 (2.0)	1	5 + 0	12
6	TiCl_4 (2.0)	1	5 + 5	57
7	TiCl_4 (2.0)	1	5 + 12	70
8	TiCl_4 (2.0)	1.5	5 + 12	62
9	TiCl_4 (1.0)	1.0	5 + 12	24

[a] Reaktionszeit bei $-78 \rightarrow 20^\circ\text{C}$ + Reaktionszeit bei 20°C . [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Die Reaktion wurde bei 0°C gestartet.

[*] Dr. P. Langer, T. Eckardt
 Institut für Organische Chemie der
 Georg-August-Universität Göttingen
 Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)
 Fax: (+49) 551-399475
 E-mail: planger@uni-goettingen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium und Sachmittel für P.L.) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. P.L. dankt Herrn Prof. Dr. Armin de Meijere für seine Unterstützung.