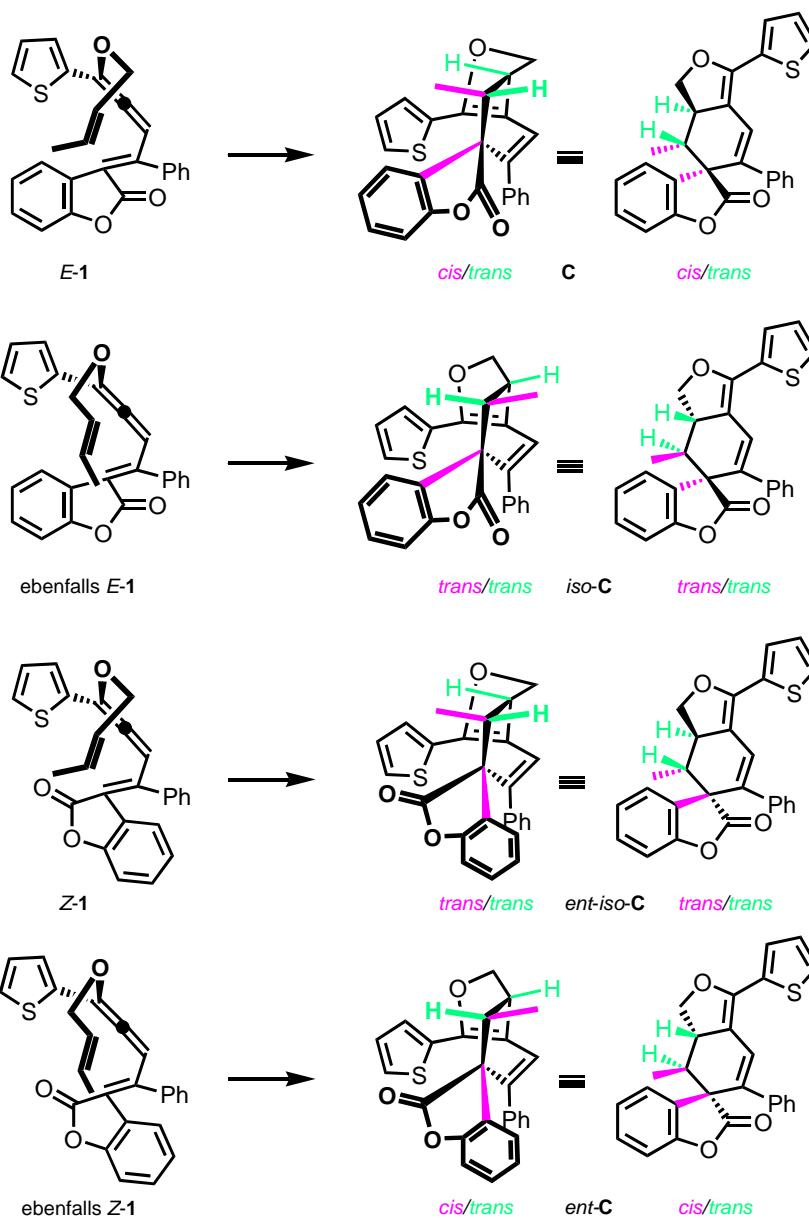




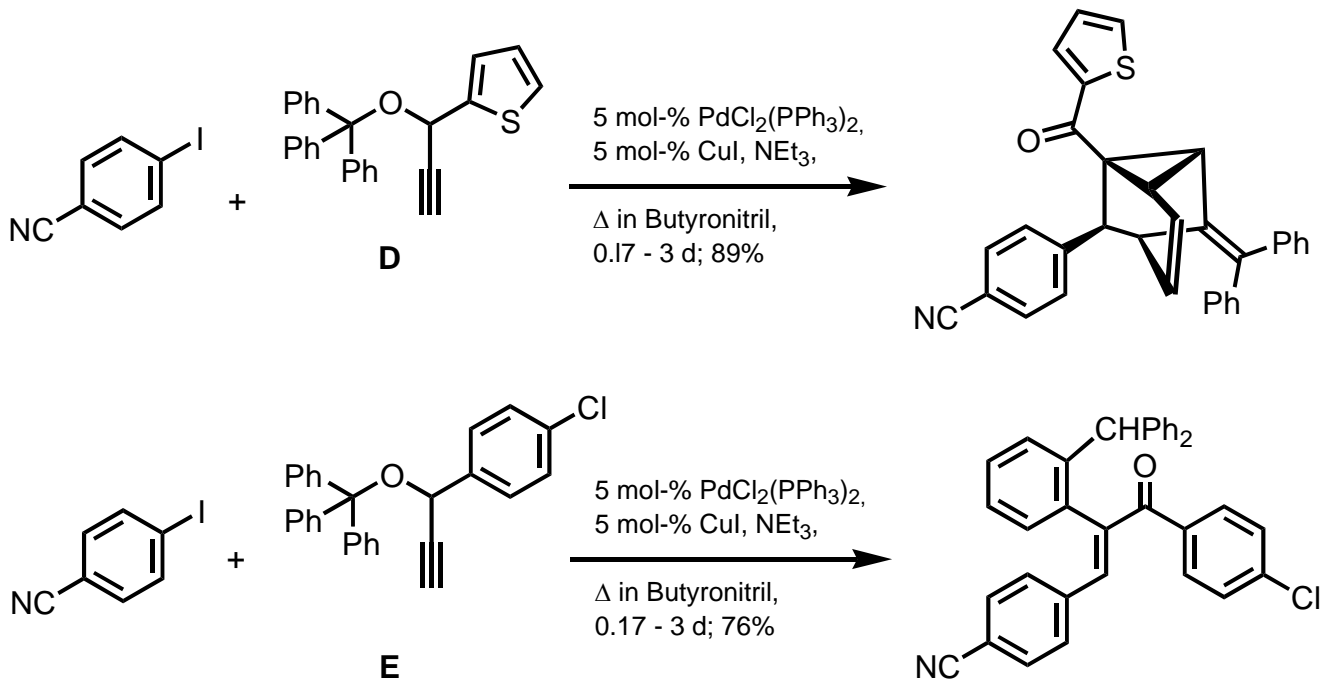
ORGANISCH-CHEMISCHER DENKSPORT, TEIL 177

Nachtrag zur Besprechung von Aufgabe 1b [„Dominoreaktionen (b)“] des „Denksport-#176“:

RB kam das letzte Mal bei der Suche nach der Bildung *desselben* Diels-Alder-Addukts **C** aus dem Dienophil **Z-1** (anstelle des bis dahin betrachteten **E-1**) dahingehend ins Schleudern, daß „*exo*“- und „*endo*“-Übergangszustand übereinstimmend das Diastereomer **C'** zu liefern scheinen, was er nicht glauben wollte. In der Tat erweist die zeichnerische Analyse auf dem Papier statt der Tafel, daß auch **Z-1** zu **C** cycloaddieren kann (trotz „Paritätsverletzung“?!):



Abschluß der Besprechung von Aufgabe 1c [„Dominoreaktionen (c)“] des „Denksport-#176“:



Falls Sie denn Unterschied zwischen **D**- und **E**-Dominoreaktion begründen können, wären Sie besser als die Autoren!? Der Koautor bat mich letztens um eine Idee, doch in Anbetracht der 10 min, die er mir ließ, ohne daß auch nur eine einzige Zwischenstufe des Mechanismus formuliert worden wäre, war ich chancenlos. Jeder Vorschlag einer Erklärung wäre diesem Doktoranden aber eine potentielle Hilfe.

Aufgabe 1 (Problem: „Jacko“ hat Signale unvollständig aufgelistet \Rightarrow Interpretation nicht möglich):

You share a small laboratory with another chemist who behaves somewhat offlly, so much so that everyone calls him Dr. Jacko – but never to his face. He is extremely territorial, works at odd hours, and seems to be hiding something. You try to ignore it and focus on your work. You are even fairly successful at doing so until today.

Your day begins at the unconscionably early hour of 3:32 am with a phone call. There was a fire in your lab, apparently originating in Dr. Jacko's hood. His notebook were apparently in his hood at the time and he is conspicuously missing. You must figure out what Dr. Jacko was doing and notify the proper authorities! The local computer wiz was able to recover backups of Jacko's recent spectroscopic data. Whatever Jacko was doing, it was on a really large scale.

Hint: Unless you are Jacko, you may need to look up the structures of dangerous/pharmacologically active molecules.

a. Identify each of the following compounds:

Compound 2:

$\delta(^1\text{H})$	Integral	Hyperfeinaufspaltung	J-Wert(e)
2.2	s	3 H	
2.4	s	3 H	
2.6	s	3 H	
3.0-2.0	m	7 H	
3.5	m	1 H	
5.3	s	2 H	
5.5	d	1 H	10 Hz
5.8	d	1 H	10 Hz
6.6	d	1 H	8 Hz
6.8	d	1 H	8 Hz

$\delta(^{13}\text{C})$
20.4
34.9
40.4
42.6
42.8
46.3
58.7
67.9
88.5
119.1
121.6
128.2
129.2
132.0
131.2
131.5
149.1
168.2
170.2

Anal. Found C, 68.28; H, 6.28; N, 3.79

Compound 3:

$\delta(^1\text{H})$	Integral	Hyperfeinaufspaltung	J-Wert(e)
1.88	d	1 H	13 Hz
2.12-2.03	m	1 H	
2.31	dd	1 Hz	18 Hz, 6 Hz
2.40	dd	1 H	12 Hz, 4 Hz
2.45	s	3 H	
2.60	dd	1 H	12 Hz, 4 Hz
2.69	s	1 H	
3.05	d	1 H	18 Hz
3.36	dd	1 H	3 Hz
3.85	s	3 H	
4.20-4.16	m	1 H	
4.89	dd	1 H	7 Hz, 1 Hz
5.29	dt	1 H	10 Hz, 3 Hz
5.71	d	1 H	10 Hz
6.57	d	1 H	8 Hz
6.66	d	1 H	8 Hz

$\delta(^{13}\text{C})$
20.3
35.5
40.4
42.8
46.3
56.1
58.7
58.8
66.3
91.2
112.7
119.3
126.8
127.9
130.8
133.3
142.0
146.2

Anal. Found : C, 72.22; H, 7.07; N, 4.68.

Compound 4:

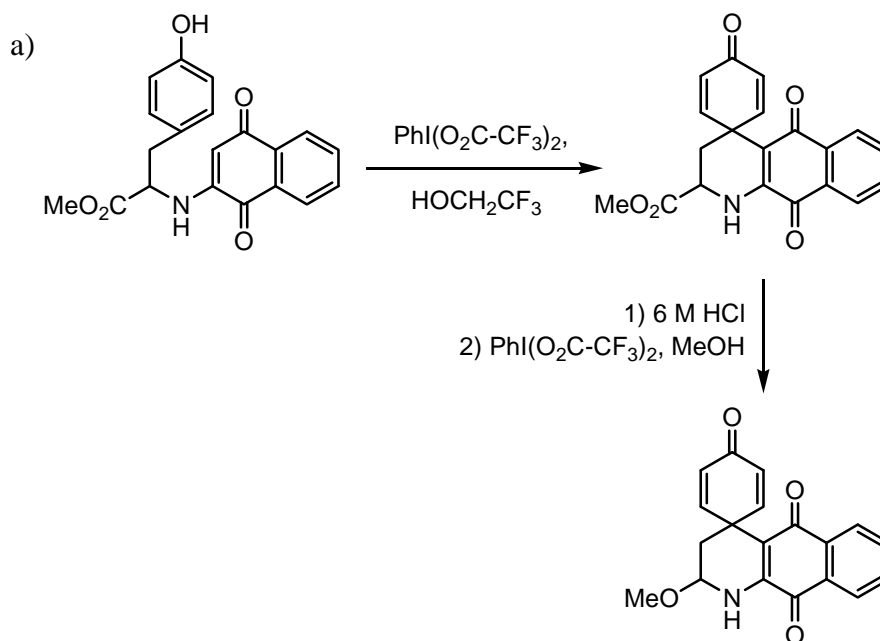
$\delta(^1\text{H})$	Integral	Hyperfeinaufspaltung	J-Wert(e)	$\delta(^{13}\text{C})$
1.90	d	1 H	13 Hz	20.4
2.06	dt	1 H	13 Hz, 5 Hz	34.8
2.34	dd	1 H	19 Hz, 6 Hz	40.0
2.46	s	3 H		42.4
2.47	dd	1 H	24 Hz, 4 Hz	42.7
2.60	d	1 H	5 Hz	46.2
2.68-2.62	m	1 H	6 Hz, 1 Hz	58.7
3.03	d	1 H	19 Hz	66.2
3.39-3.35	m	1 H		91.1
4.21-4.16	m	1 H	19 Hz	116.8
5.27	dt	1 H	10 Hz, 3 Hz	119.5
5.67	d	1 H	10 Hz	125.5
6.48	d	1 H	8 Hz	127.9
6.62	d	1 H	8 Hz	130.4
				132.7
				138.1
				145.6

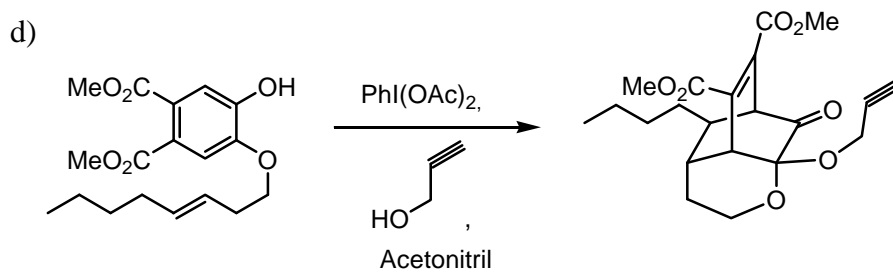
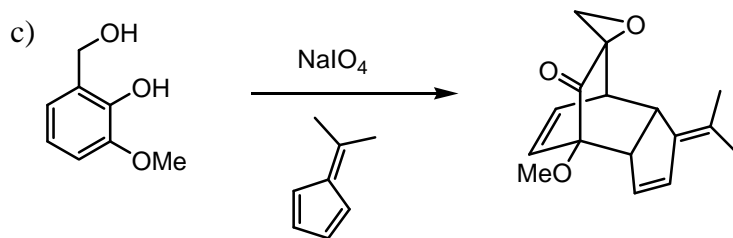
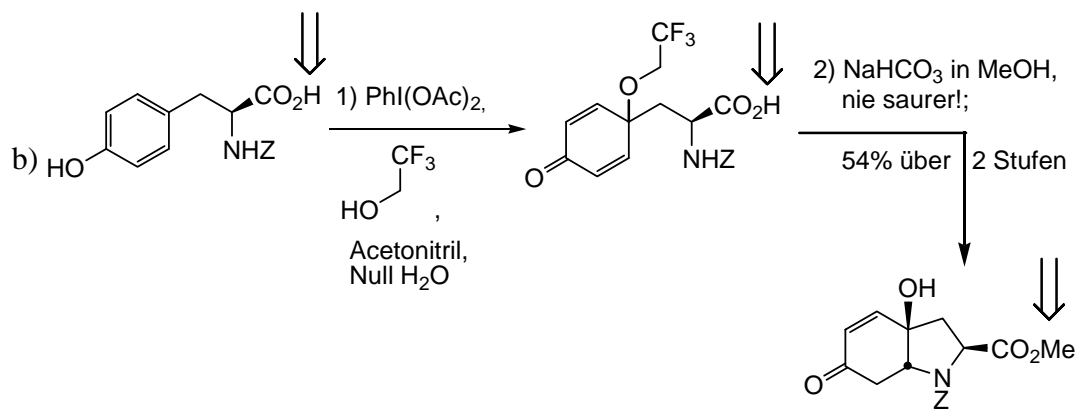
Anal. Found : C, 71.56; H, 6.71; N, 4.91.

b) Propose a synthetic sequence connecting 2-4. What is Jack up to?

Aufgabe 2:

Nach der Nomenklatur von hypervalenten Iodverbindungen („Organisch-chemischer Denksport 176“) sollen uns einige Oxidationen mit hypervalenten Iodverbindungen interessieren: erklären Sie sie!





Aufgabe 3:

Entwerfen Sie eine Synthese für diesen herausfordernden Naturstoff:

