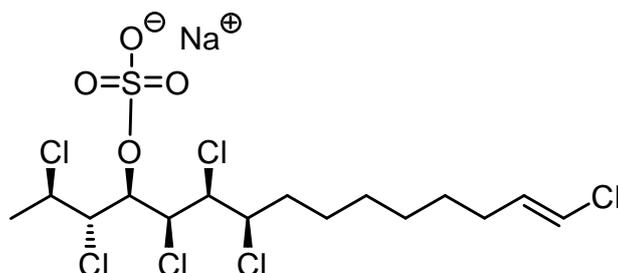


ORGANISCH-CHEMISCHER DENKSPORT, TEIL 176

Abschluß der Besprechung von Aufgabe 4 „Entwerfen Sie auch für den folgenden Naturstoff eine stereoselektive Synthese“ des „Denksport-#175“: Es fehlt wohl nur noch Beitrag von RB.

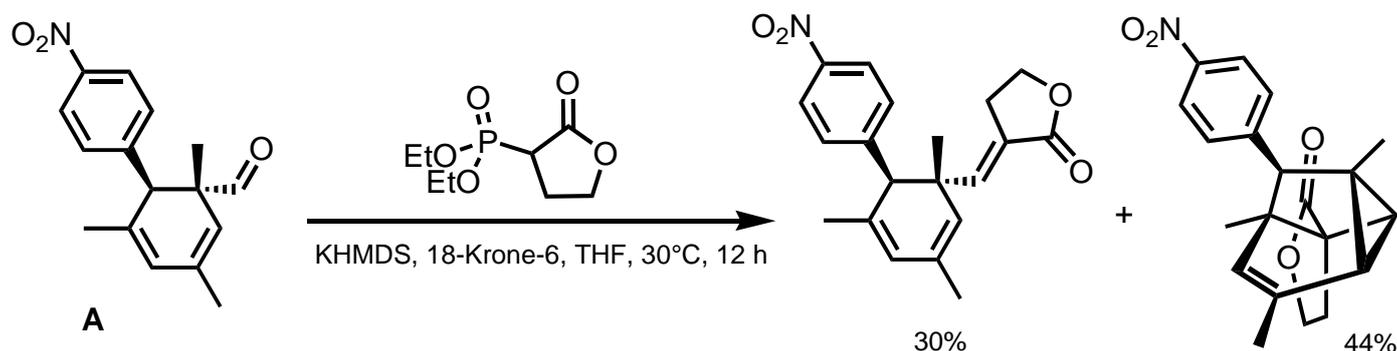


Aufgabe 1:

Dies ist eine Aufgabe zum Thema „Dominoreaktionen“. Während wir auf dem Regiosymposium in der 1. Präsentation von J.-P. Zhu Multikomponenten-Dominoreaktionen sahen, handelt es sich hier „nur“ um 2-Komponentenreaktionen. Trotzdem stellt man als gemeinsames Merkmal fest, daß in einer einzigen synthetischen Operation jeweils viel Zuwachs an Strukturkomplexität auftritt.

Ihre Aufgabe ist zunächst aufzuspüren, welche Einzelschritte an den folgenden Umwandlungen beteiligt sind. Am meisten lernen Sie dabei, wenn Sie die beteiligten Reaktionen auf dieselbe Weise herausfinden wie die Originalautoren, die sie ja nicht aus der Lit. übernehmen konnten, sondern durch eine produktgeleitete Analyse der vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten erschließen mußten.

Dominoreaktion (a):

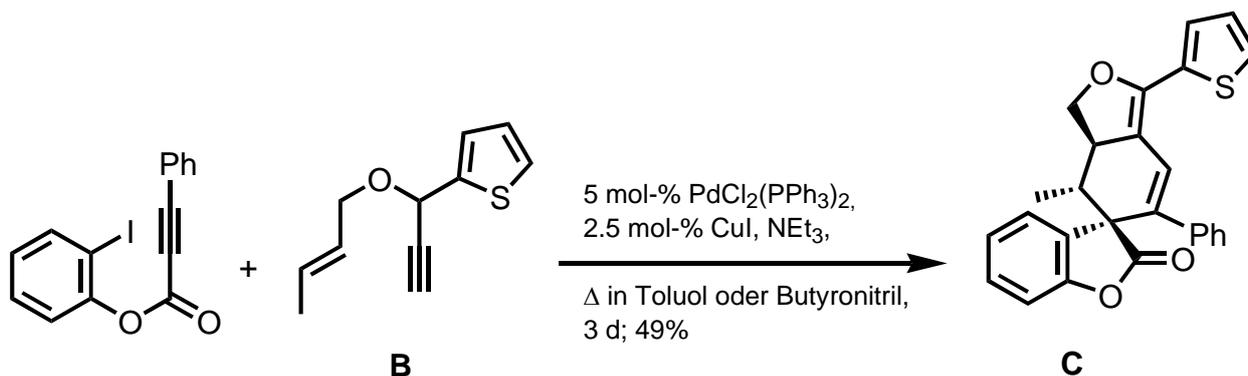


Zusatzfragen:

- Verbindung A wurde aus seinem Ester-Analogon durch DIBAL-Reduktion und Dess-Martin-Oxidation* erzeugt. Dieses Ester-Analogon ging 1-stufig und stereoselektiv aus einem monocyclischen Vorläufer hervor: durch welche Reaktion? Und wie hätten Sie diesen Vorläufer gewonnen?

- *Das Dess-Martin-Reagenz wird in *Org. Synth.* **2004**, *Coll. Vol. 10*, 696 „1,1,1-Triacetoxy-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3(1*H*)-one“ benannt. Wie kommt dieser Name zustande? Ist er IUPAC-konform? Was sagen Sie zu der Alternative „1,1,1-Triacetoxy-1λ⁵,2-benziodoxol-3(1*H*)-one“ für besser?
- Das für ähnliche Zwecke einsetzbare Nicolaou'sche Oxidationsmittel „IBX“ erhielt sein Kürzel für „2-Iodylbenzoesäure“ („Iodyl“ steht seit neuerem für das veraltete „Iodoxy“ und meint O₂I–). Dieser Name paßt allerdings keineswegs zu der Struktur, die nämlich eine heterocyclische ist. Wie würde dieser korrekt heißen?

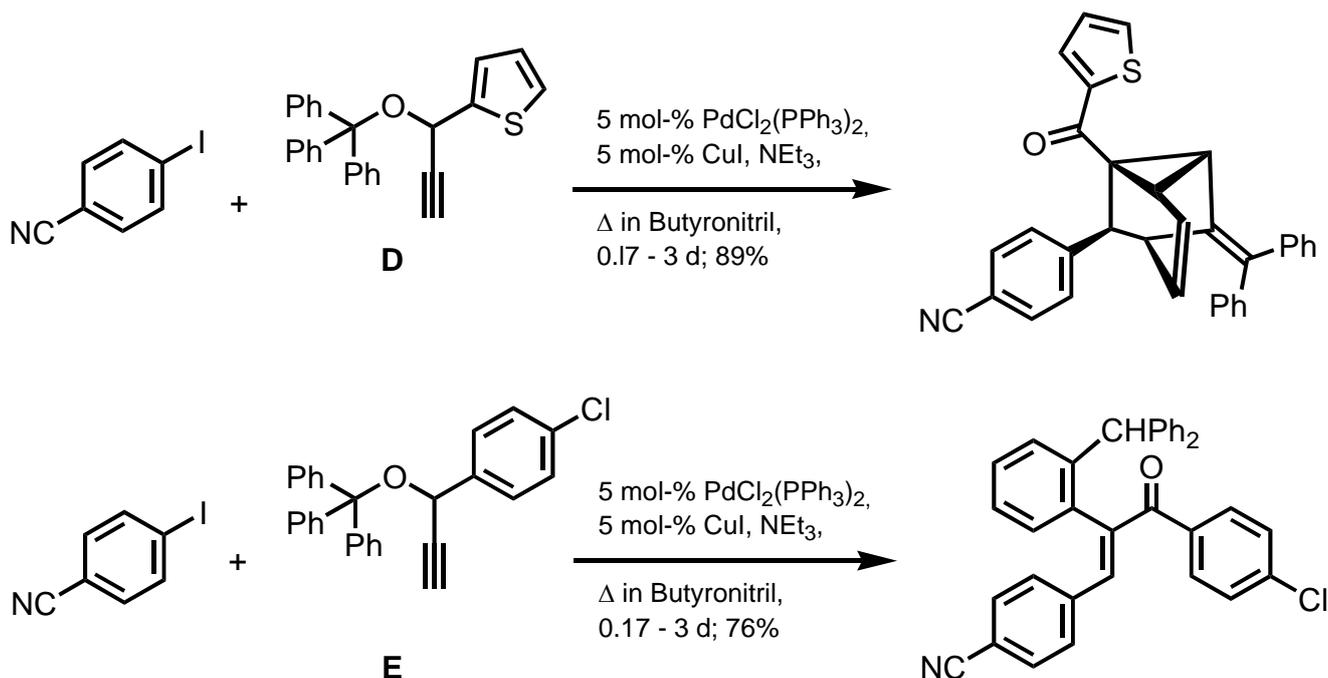
Dominoreaktion (b):



Zusatzfrage:

- Wenn man **B** enantiomerenrein einsetzte, entstünde bei dem von Ihnen vorgeschlagenen Mechanismus **C** racemisch, mit einem gewissen Enantiomerenüberschuß oder enantiomerenrein?
- Wie würden Sie für ein Testexperiment der geschilderten Art enantiomerenreines **B** erzeugen?

Dominoreaktionen (c):



Falls Sie denn Unterschied zwischen **D**- und **E**-Dominoreaktion begründen können, wären Sie besser als die Autoren!?