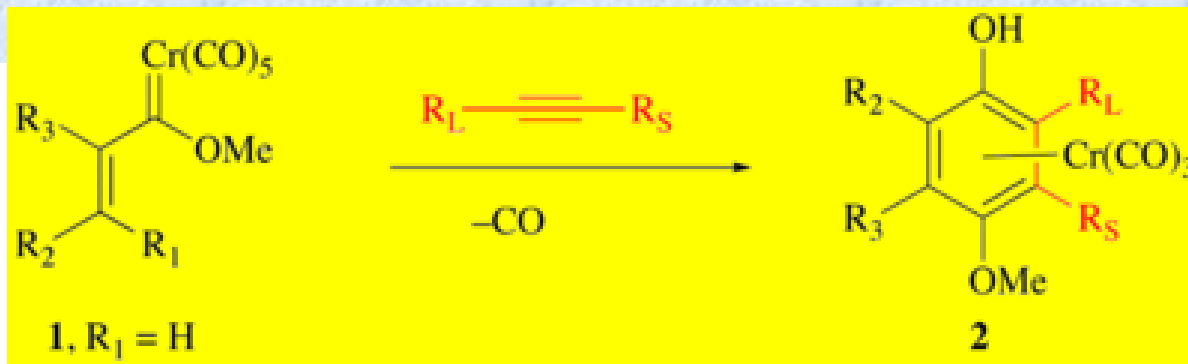
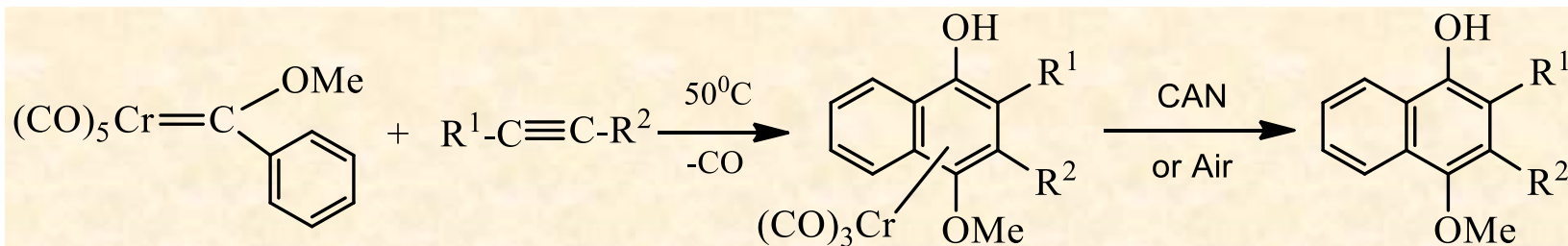


ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WULFF-DOTZ

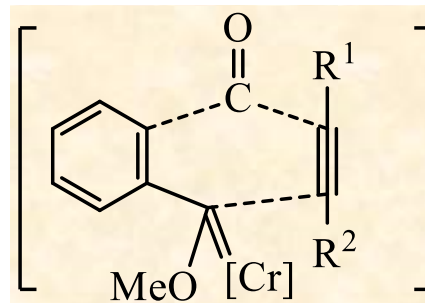
Η πιο σημαντική αντίδραση των καρβενίων τύπου Fischer. Περιλαμβάνει την αντίδραση ενός **ακόρεστου αλκοξυ-καρβενίου** τύπου Fischer με ένα **αλκύνιο** και **CO** υπό σχηματισμό (πολυκυκλικών) υδροκινονών (Org. Synth. Coll. Vol. 9, 1998, 1).

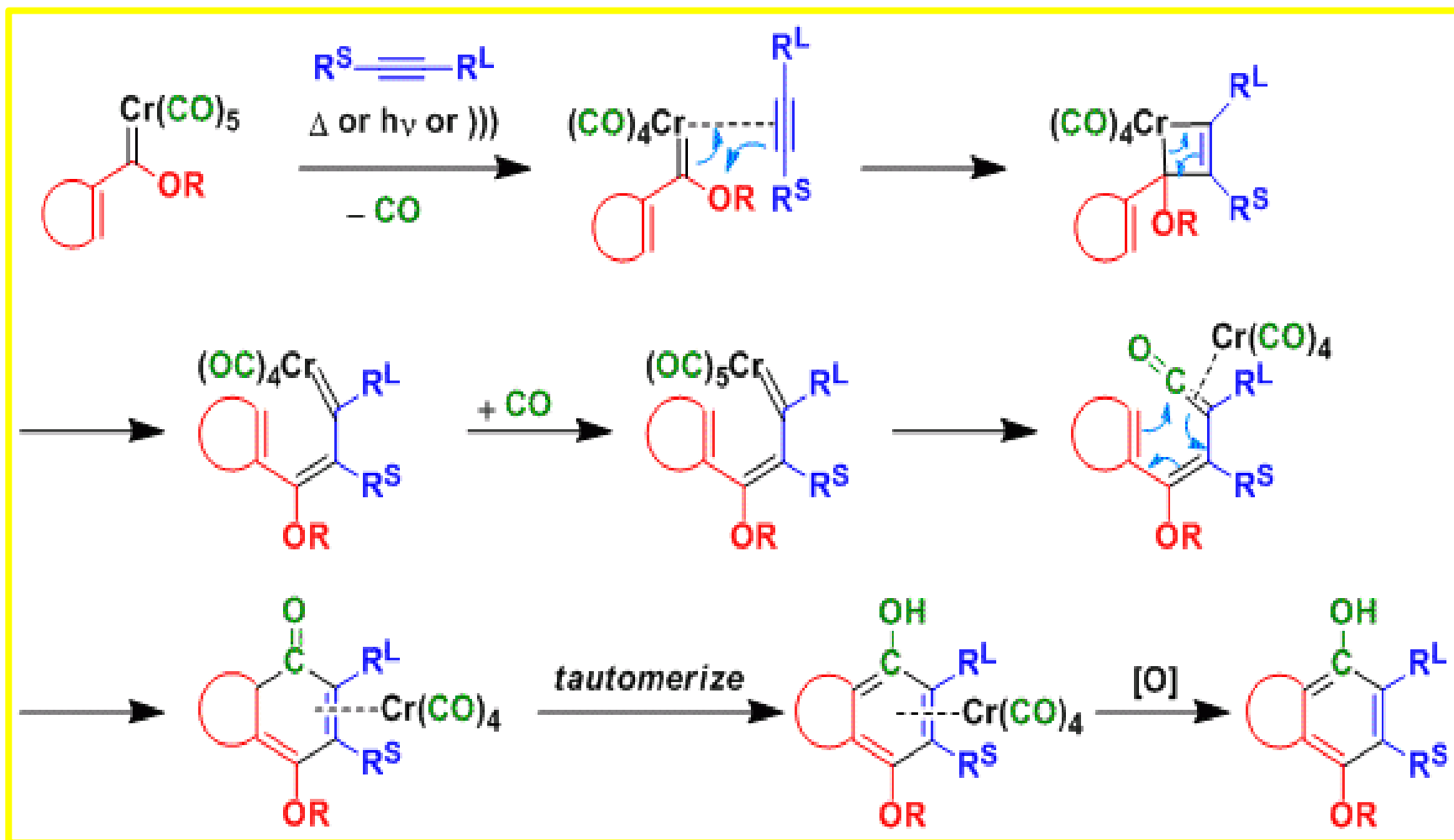


Προσανατολισμός της σύνδεσης του αλκυνίου: ο μεγαλύτερος υποκαταστάτης (R_L) κοντά στο OH, ο μικρότερος (R_S) κοντά στην MeO-ομάδα (J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 7677).

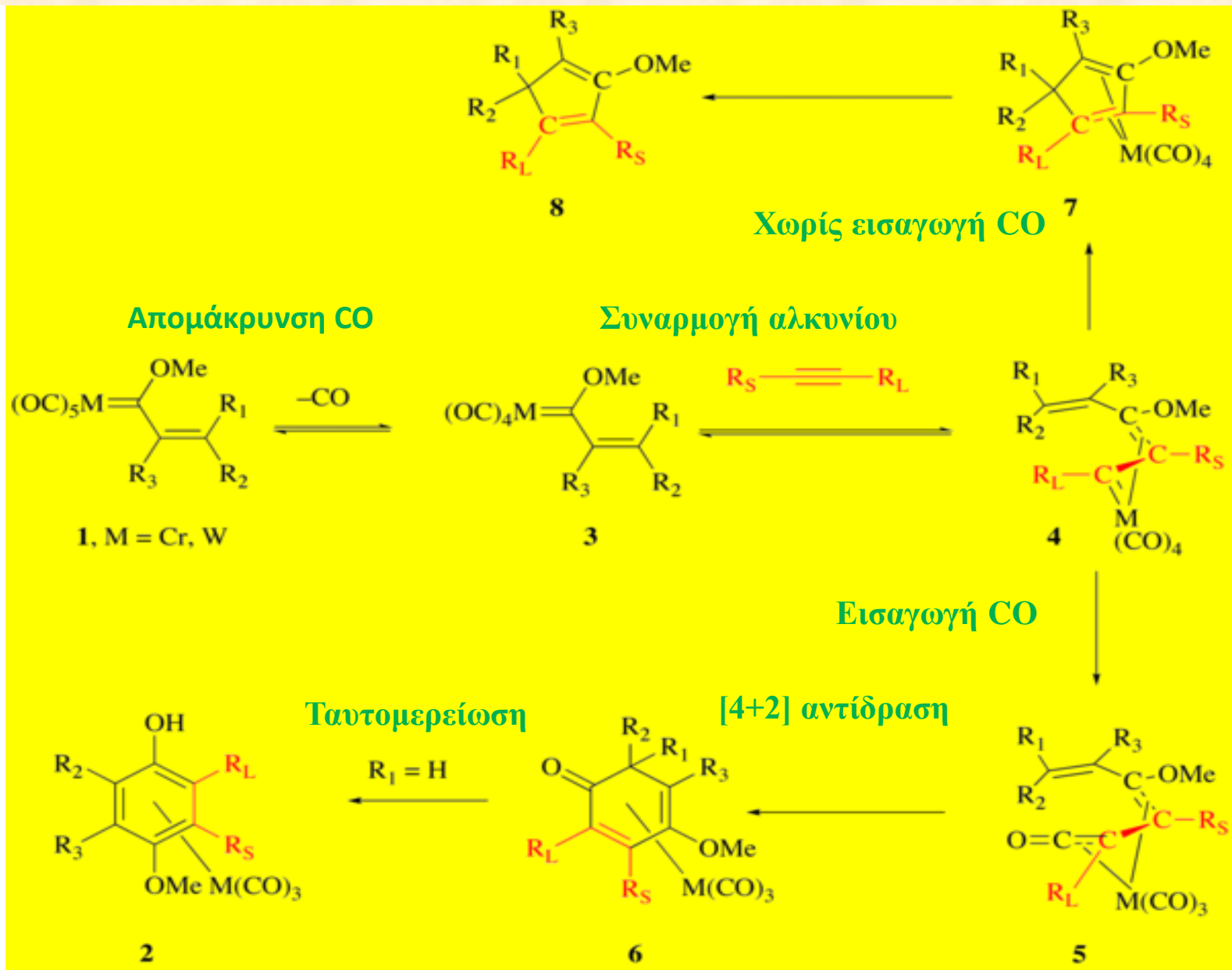


Τρόπος σύνδεσης :



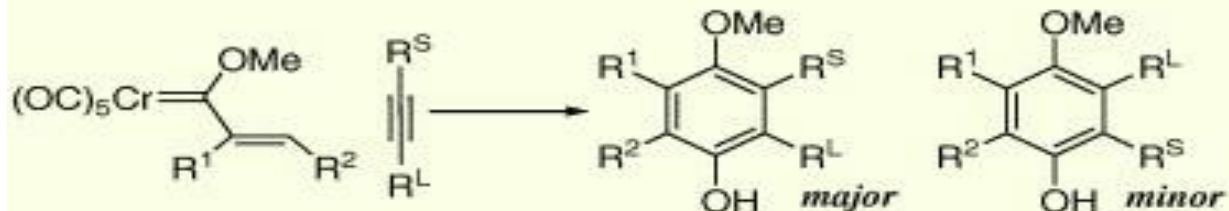


Μηχανισμός της αντίδρασης:

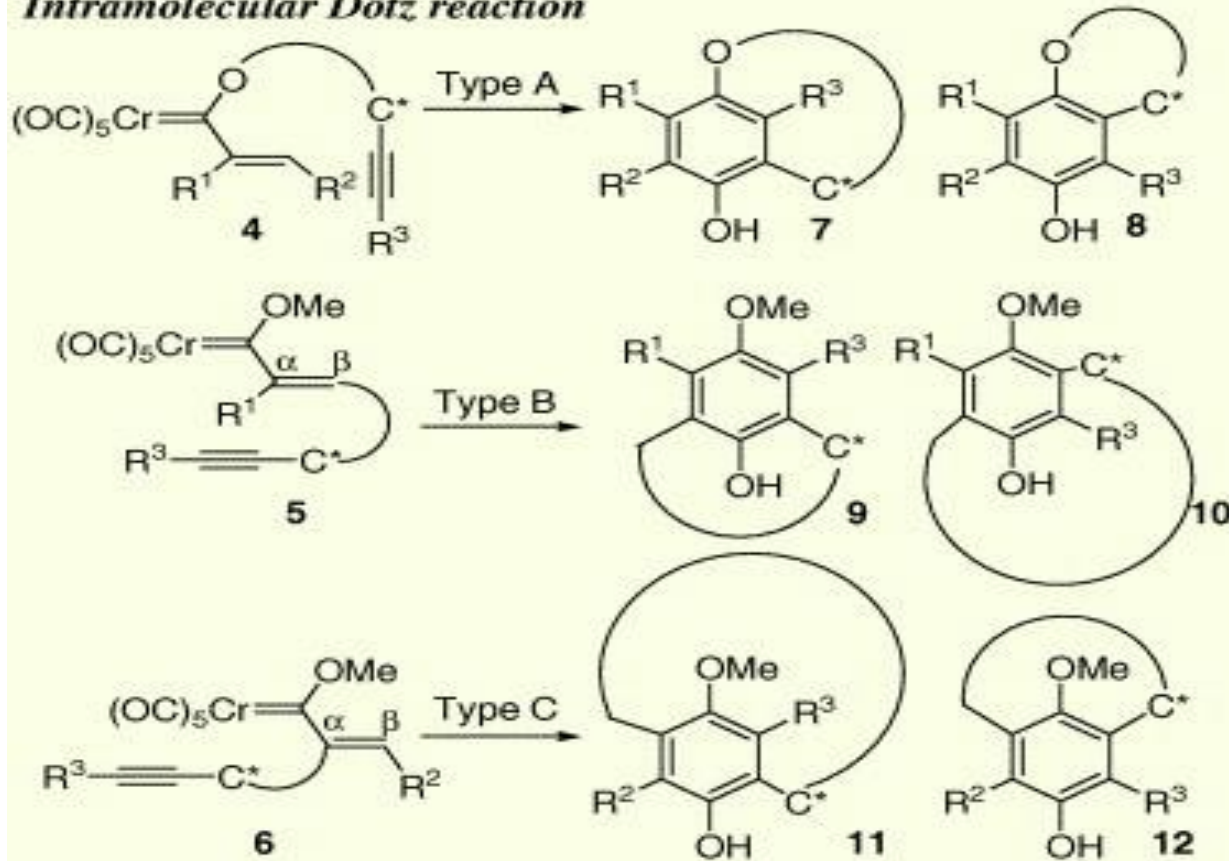


Οι ενδομοριακές αντιδράσεις Dotz μπορεί να είναι τριών ειδών αναλόγως με το που είναι συνδεδεμένο το αλκύνιο (Tetrahedron Lett. 2007, 48, 203).

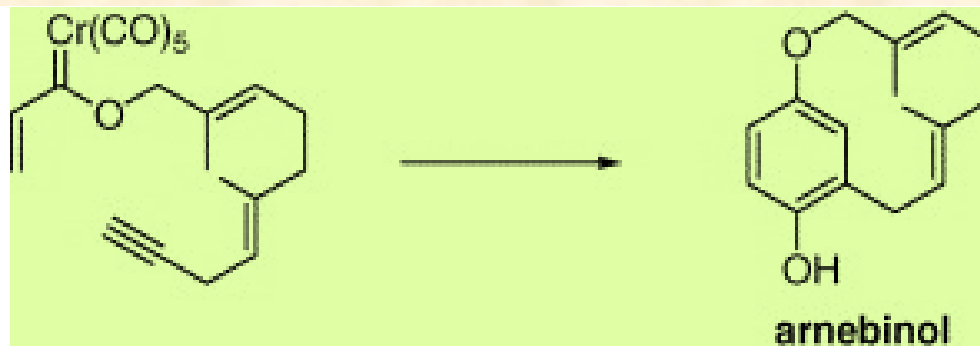
Intermolecular Dötz reaction



Intramolecular Dötz reaction

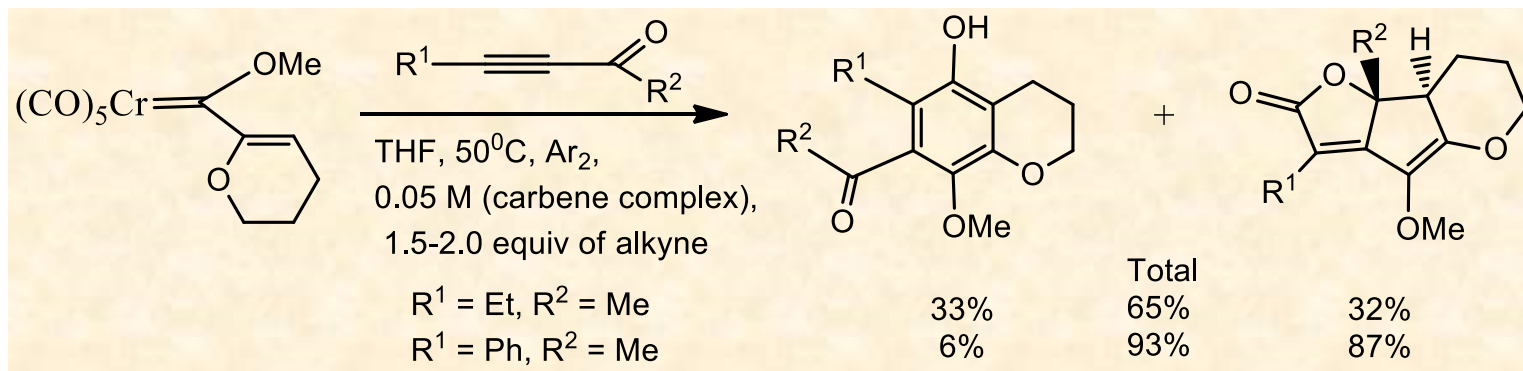
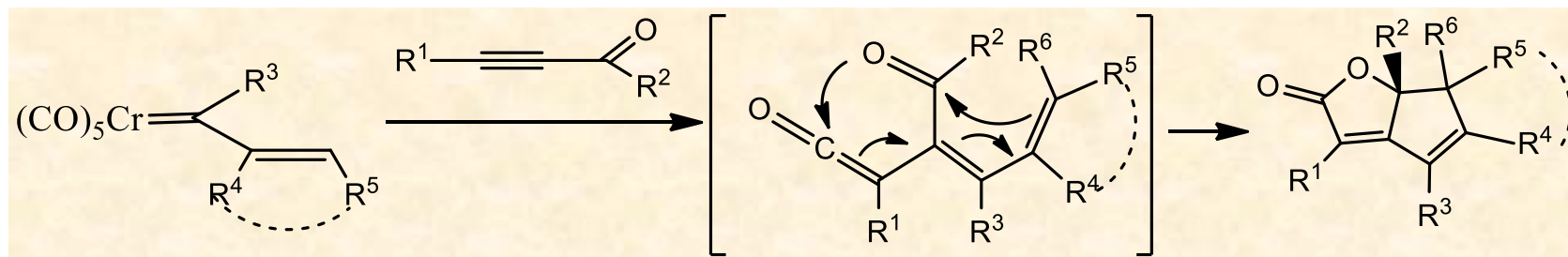


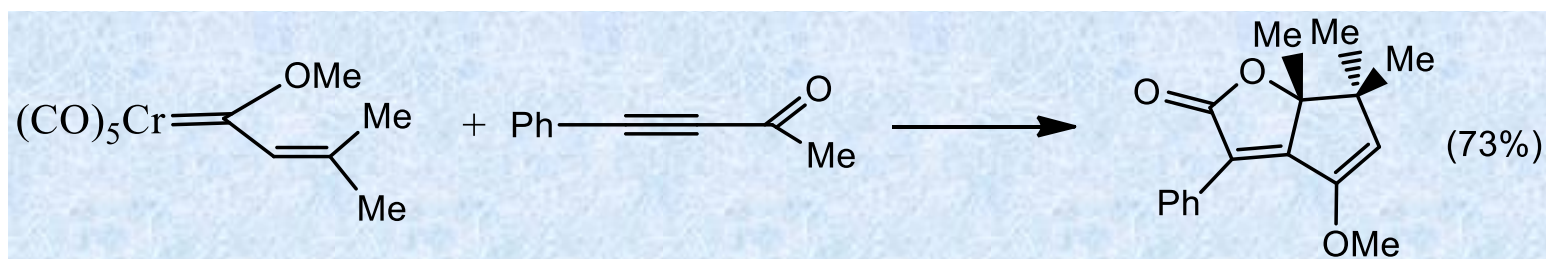
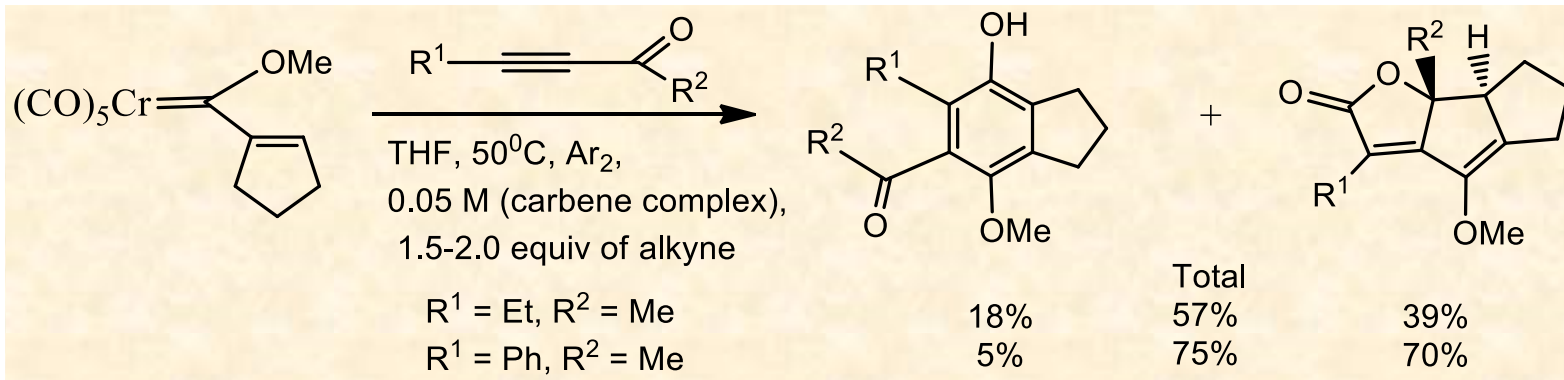
Αντίδραση του τύπου A χρησιμοποιείται στη σύνθεση της αρνεμπινόλης (J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 1645).



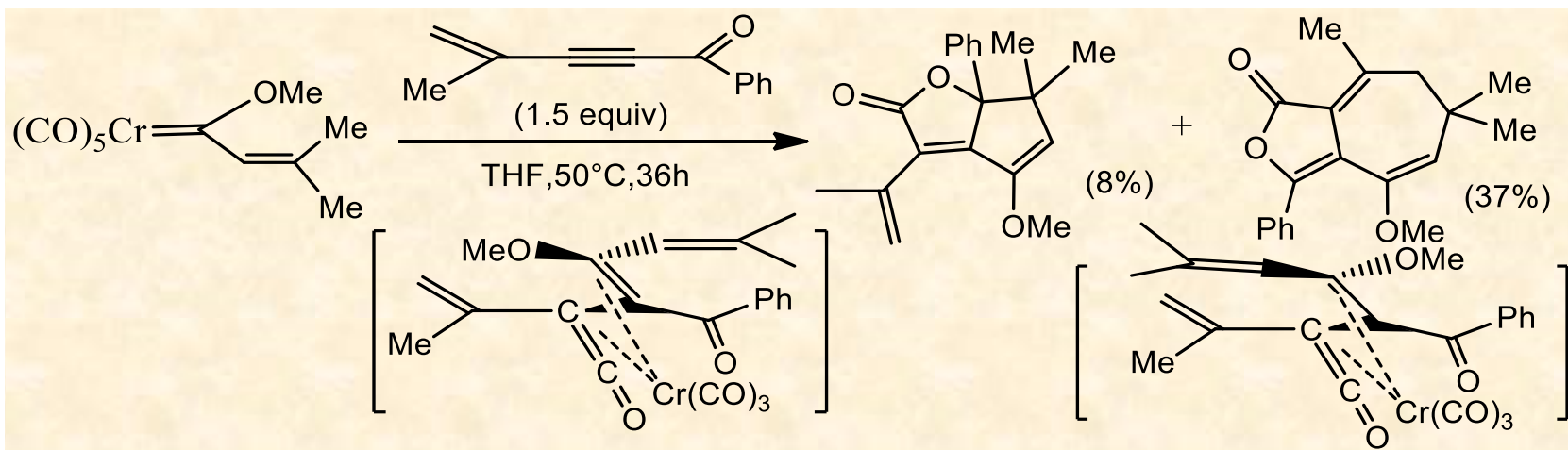
Οι αντιδράσεις καρβενίων του Cr, αλλά και των Mo, W με κετοακετυλένια οδηγούν στη σύνθεση εκτός από τις φαινόλες και **λακτονών** συμπυκνωμένων με πενταμελή C-ούχο δακτύλιο (J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 1645).

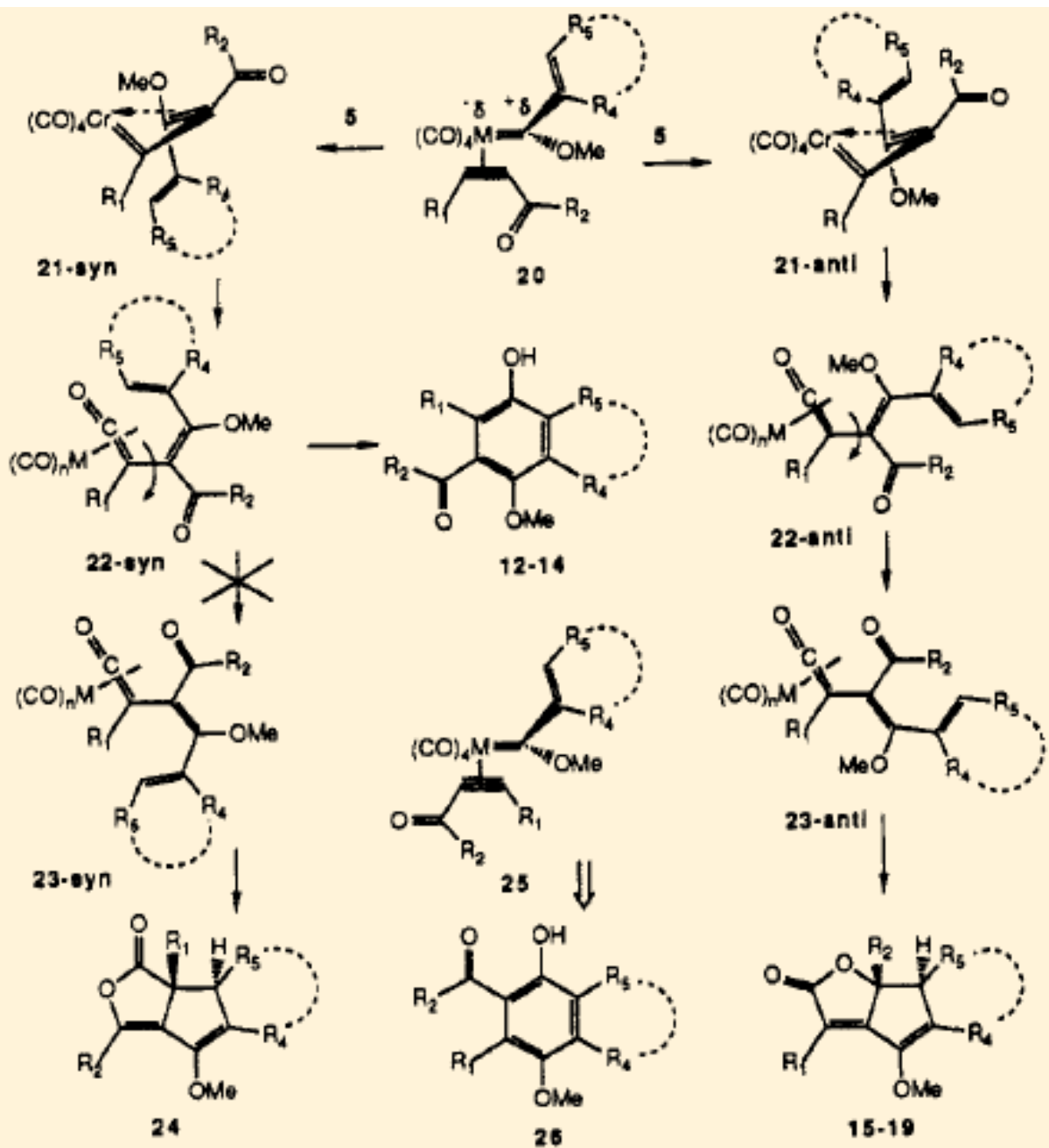
Μηχανισμός σχηματισμού των συμπυκνωμένων λακτονών :



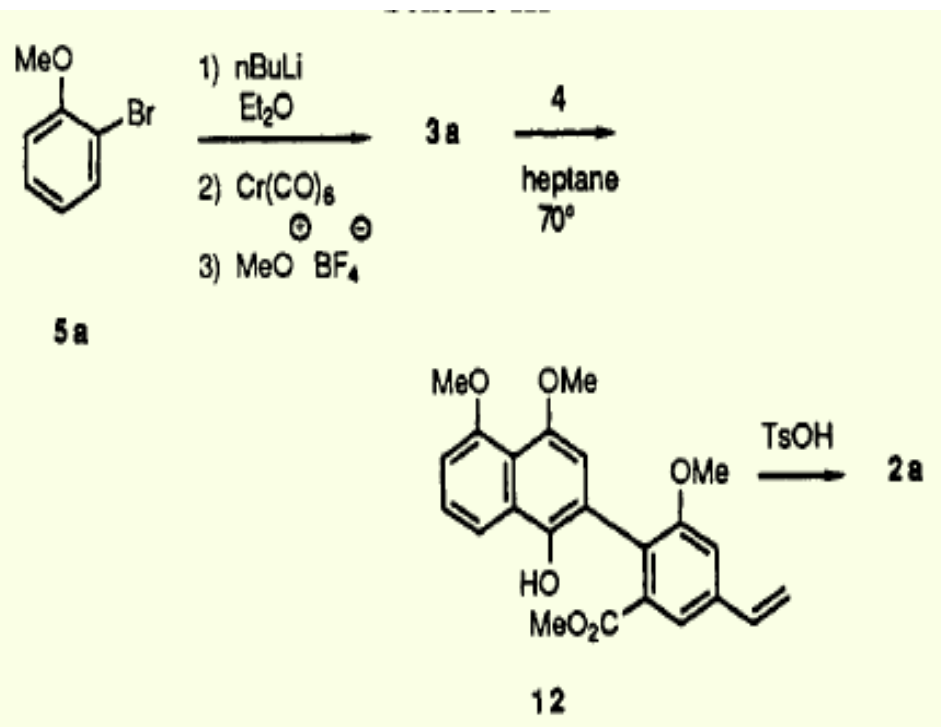
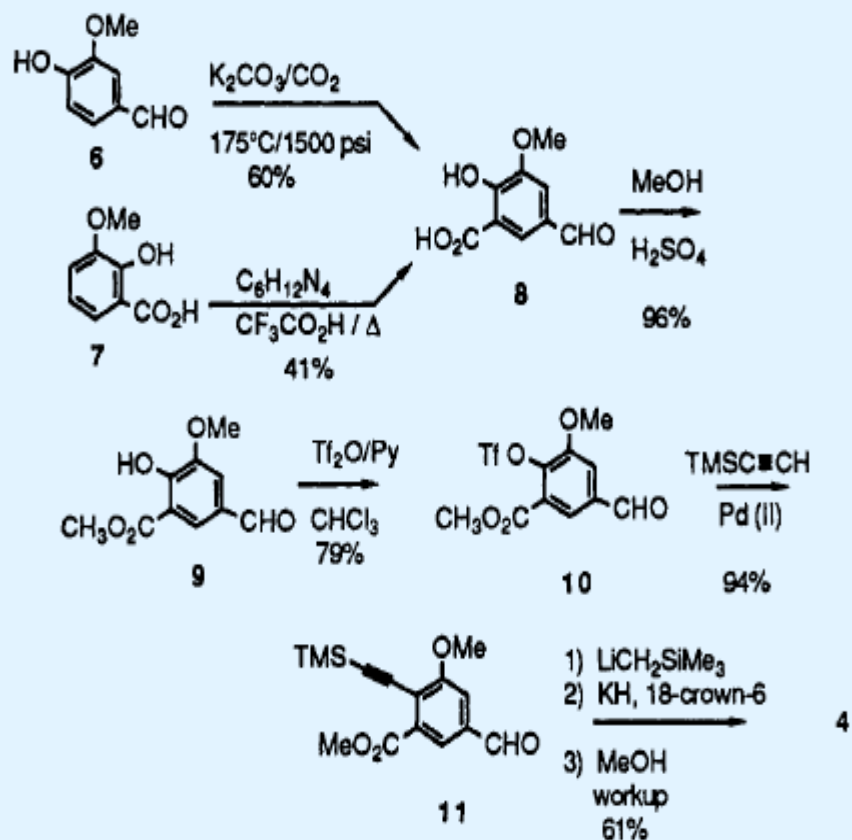
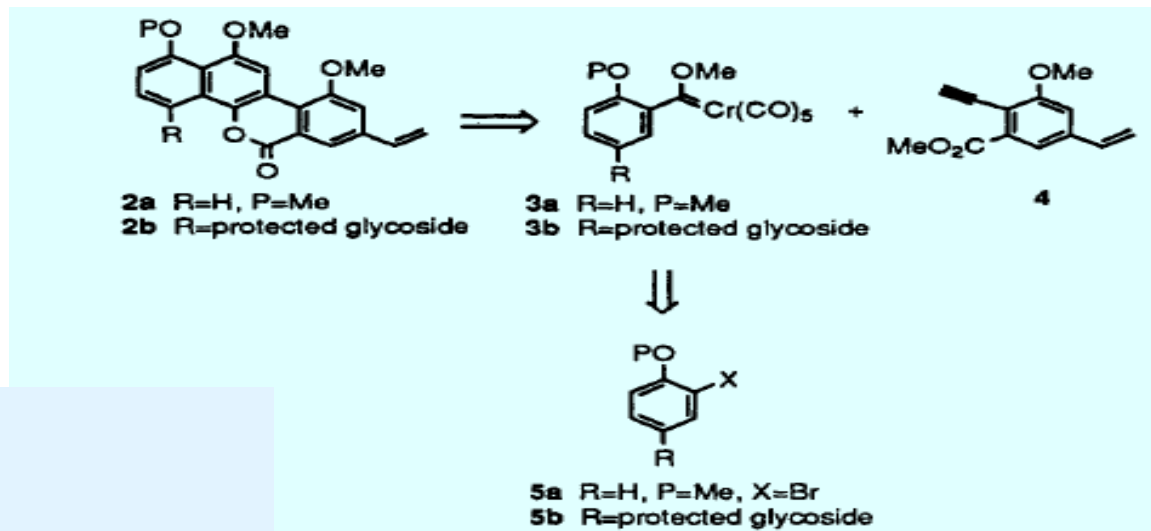
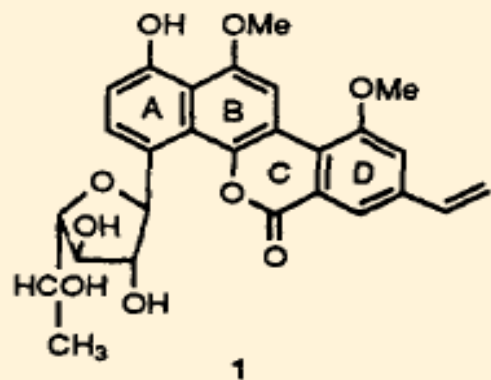


Αντίδραση Cr-καρβενίων τύπου Fischer με κετοενόνια προς συμπυκνωμένες κυκλο-πεντενολακτόνες και κυκλοεπταδιενολακτόνες μέσω ενδιάμεσα σχηματιζομένων κετο-κετενών (J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 5459).

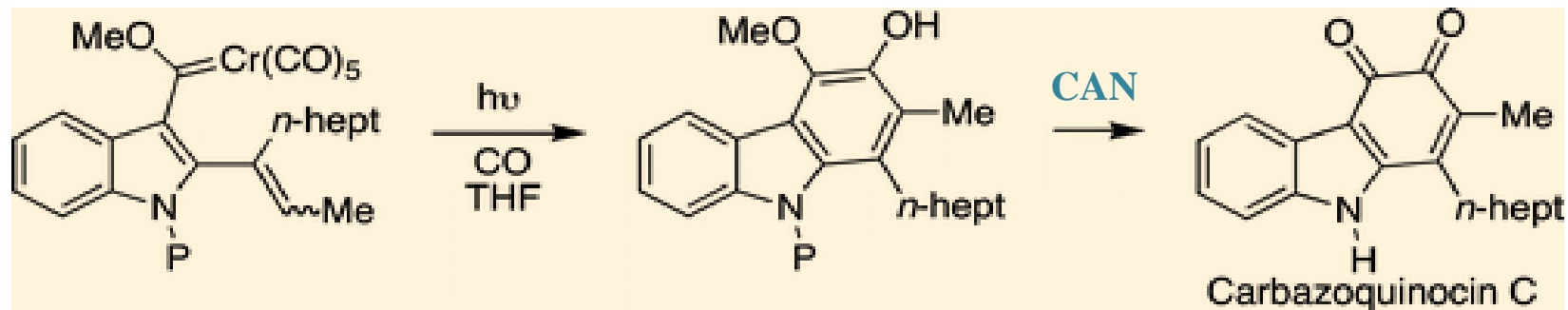




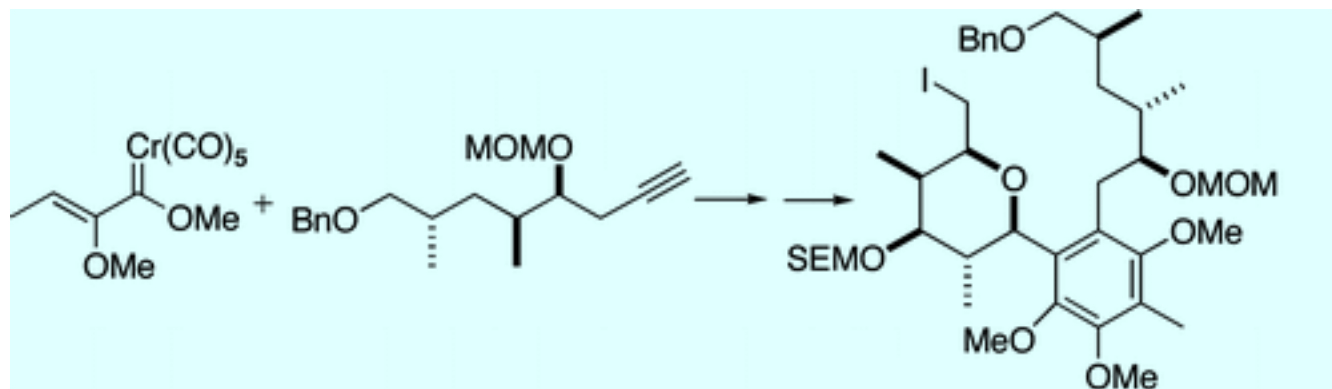
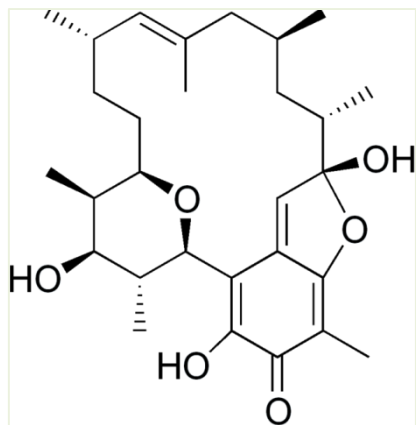
Σύνθεση παραγώνων ναφθόλης, ενδιάμεσου σταδίου στη σύνθεση της **gilvocarin V** (J. Org. Chem. 1991, 56, 1666)



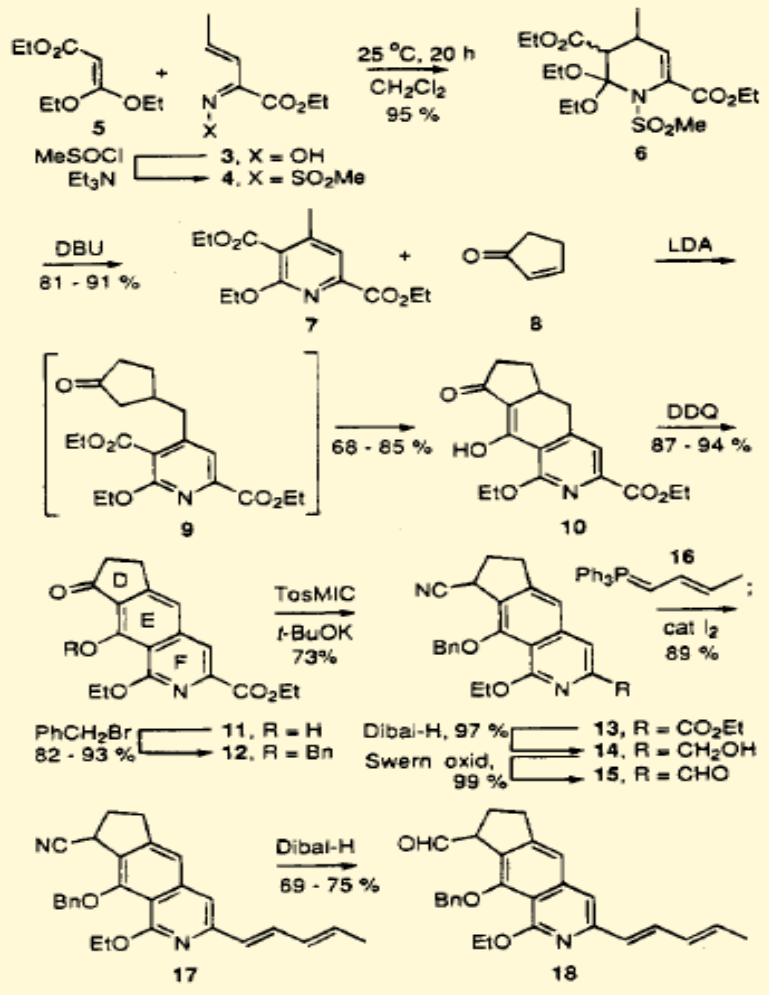
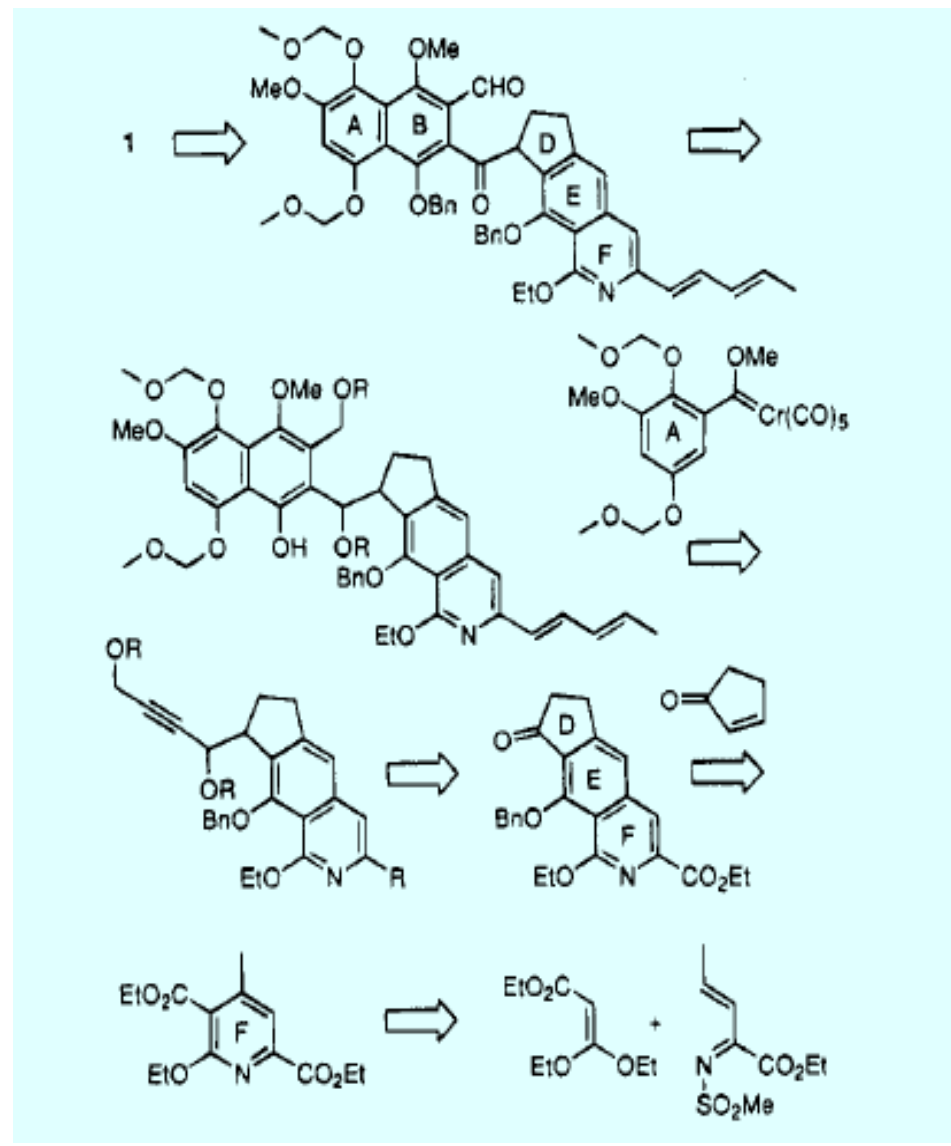
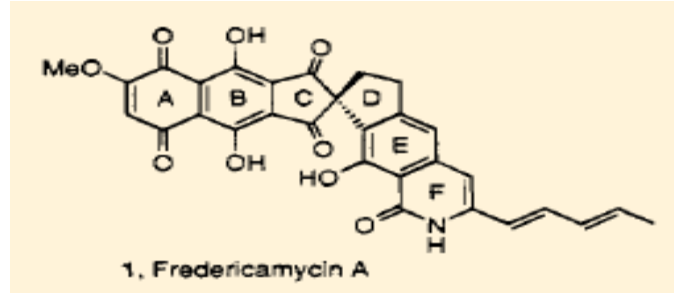
Εφαρμογή της αντίδρασης Dotz στη σύνθεση των αλκαλοειδών της **καρβαζολο-3,4-κινόνης** (Org. Lett. 2004, 6, 329).

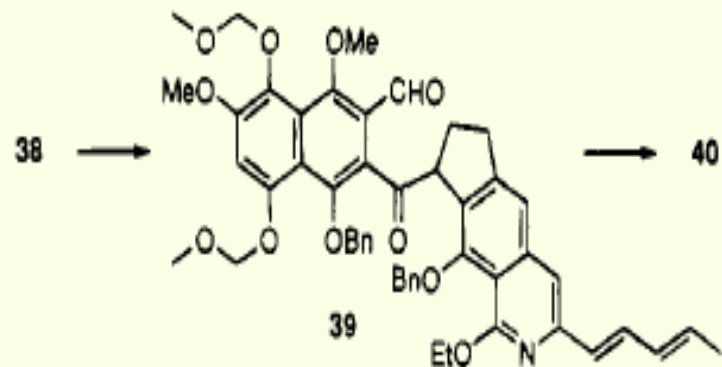
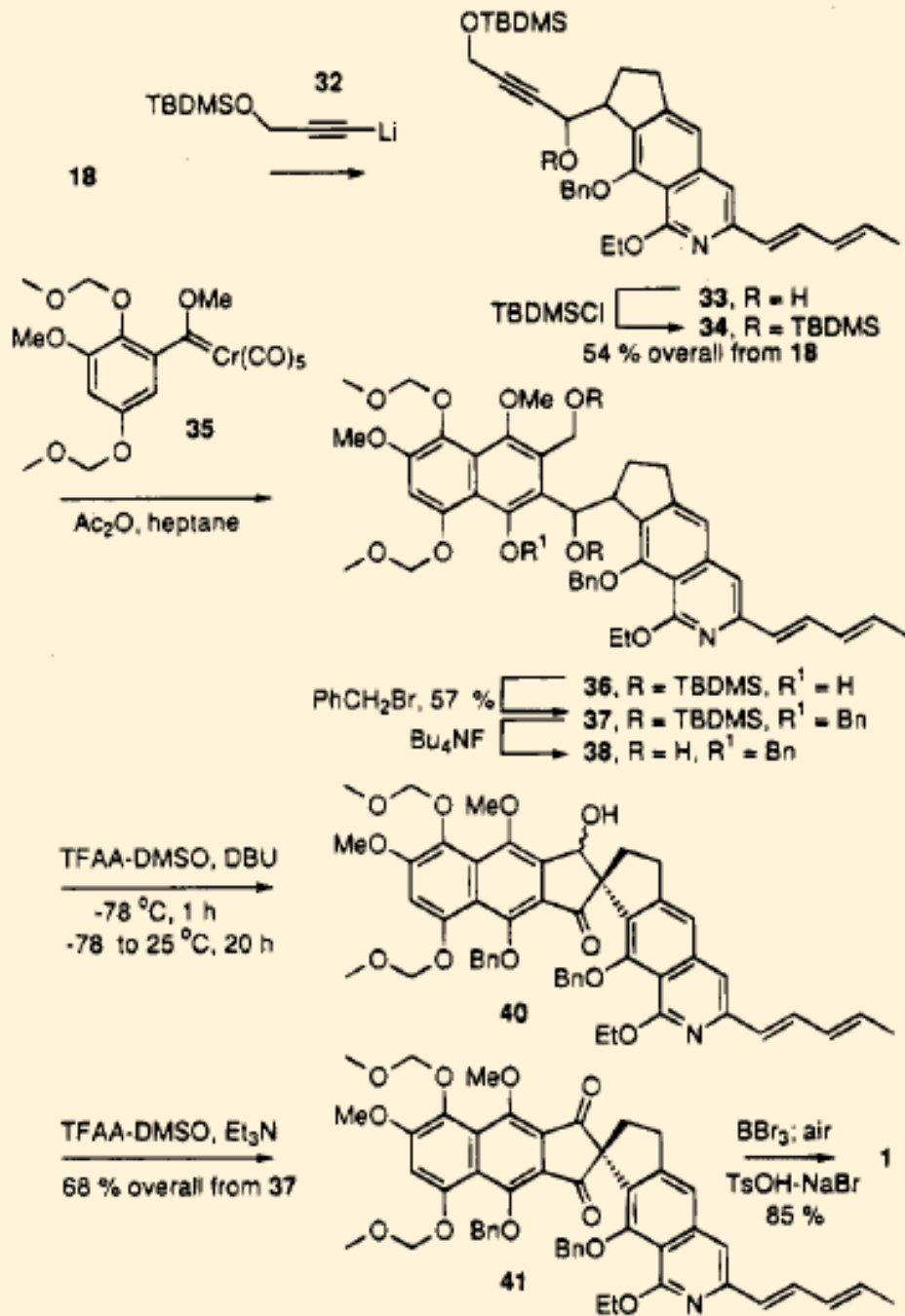


Η αντίδραση Dotz οδηγεί σε πενταυποκατεστημένο βενζολικό παράγωγο, από το οποίο συντίθεται το μεγαλύτερο τμήμα της (-) **κεντομυκίνης**, ενός μεταβολίτη του στρεπτομύκητα *violaceoruber* (Org. Lett. 2005, 7, 235).

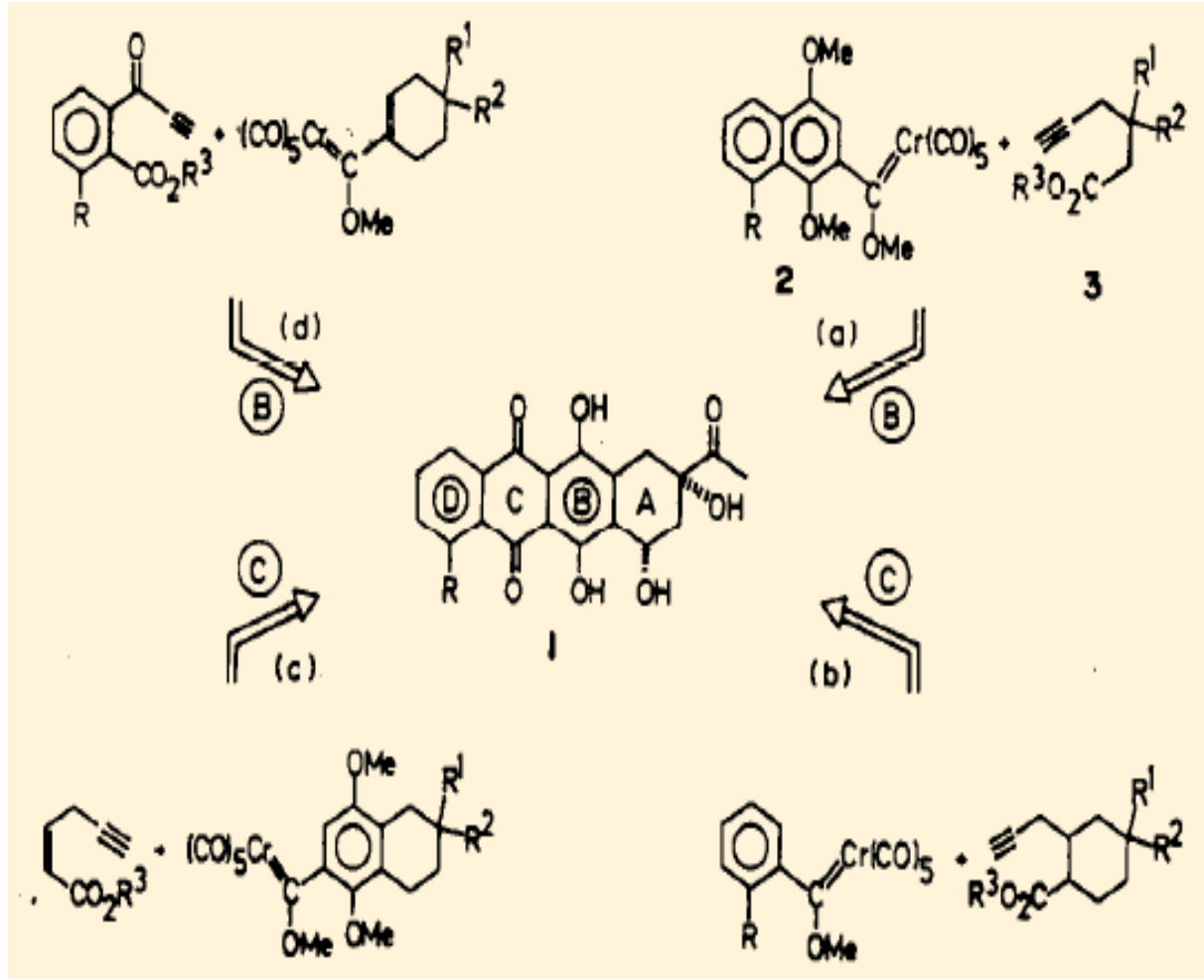
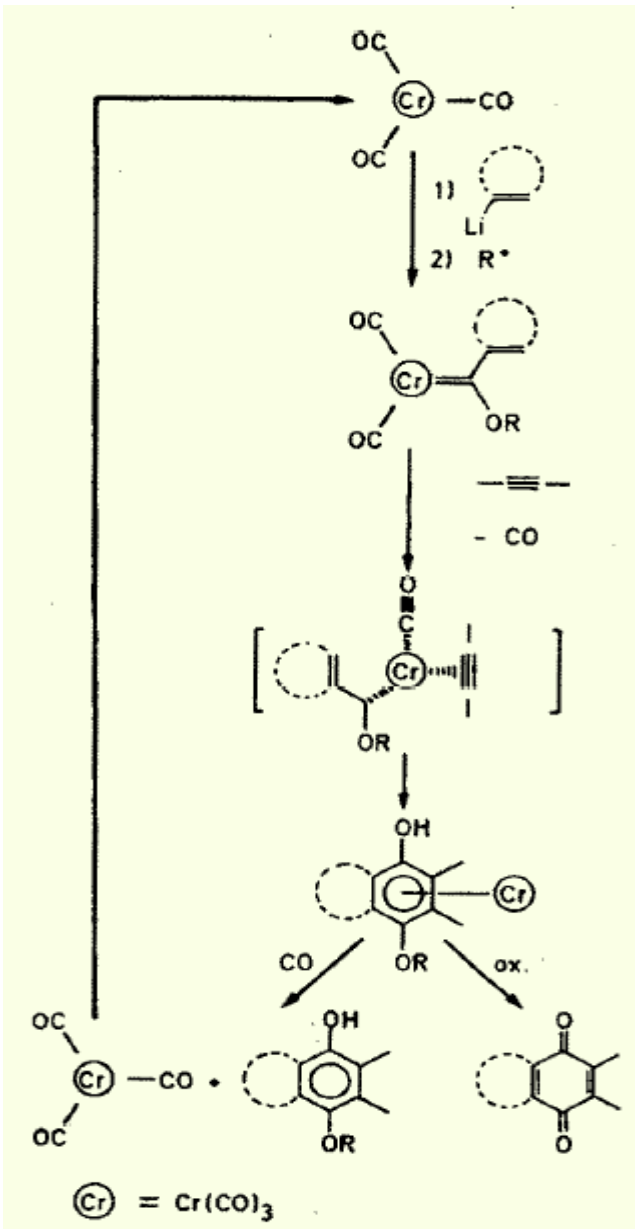


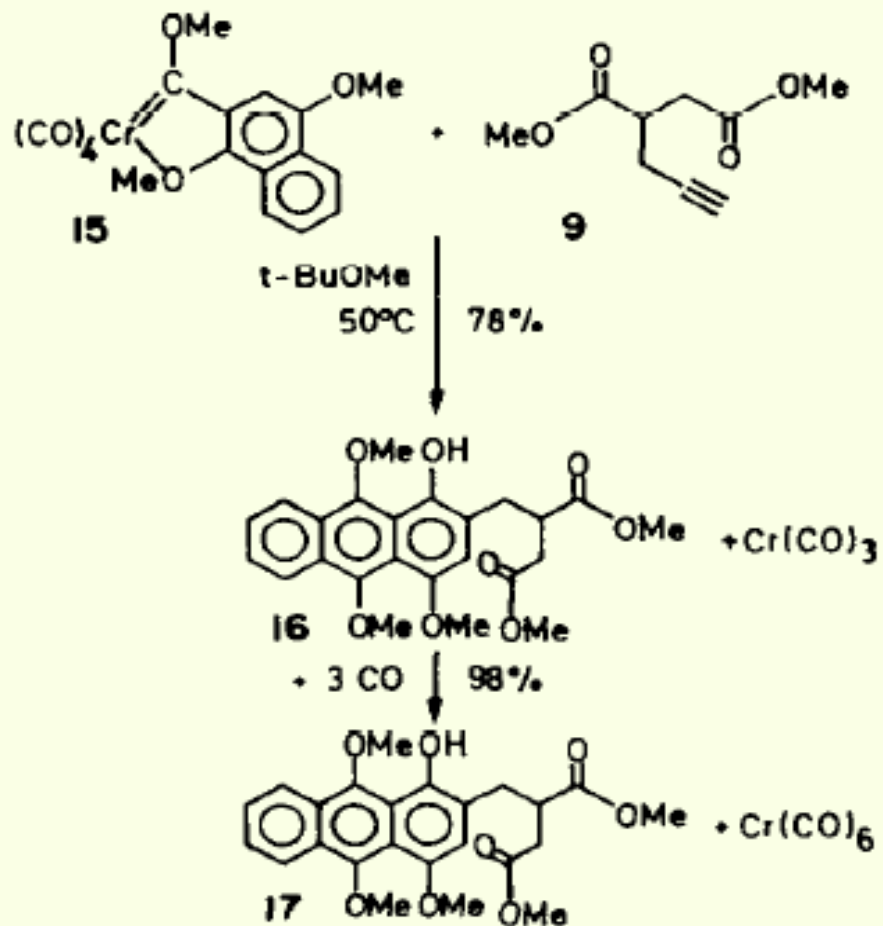
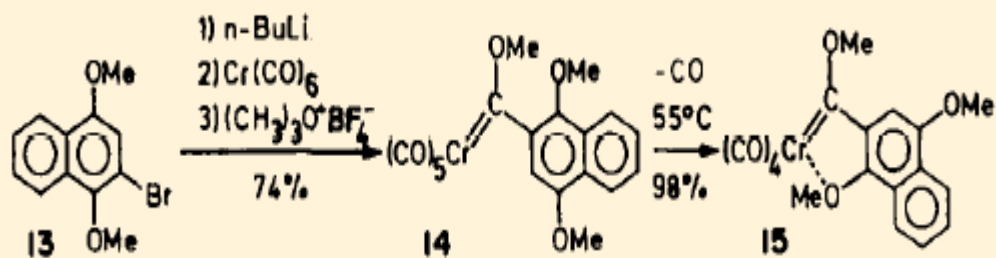
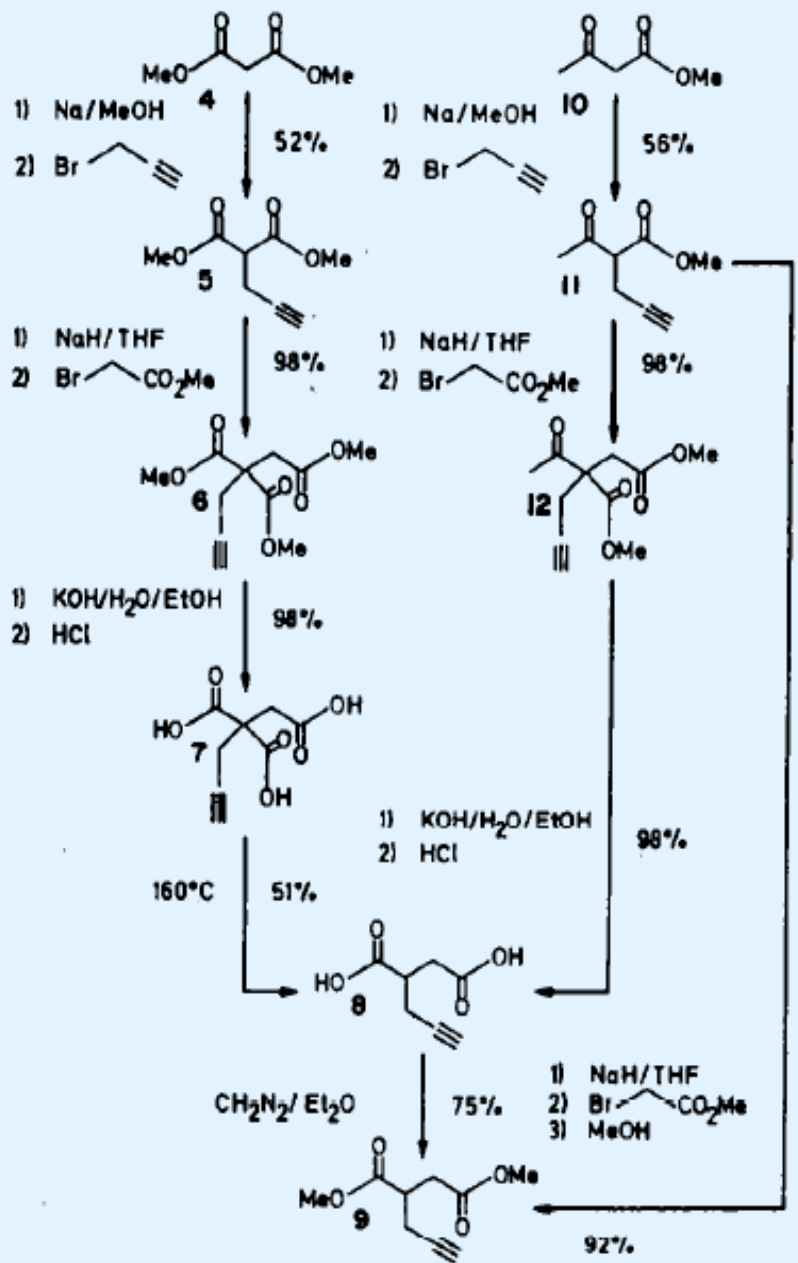
Η αντίδραση Dotz χρησιμεύει στην ολική σύνθεση της φρεντερικαμυκίνης A (J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 11839).



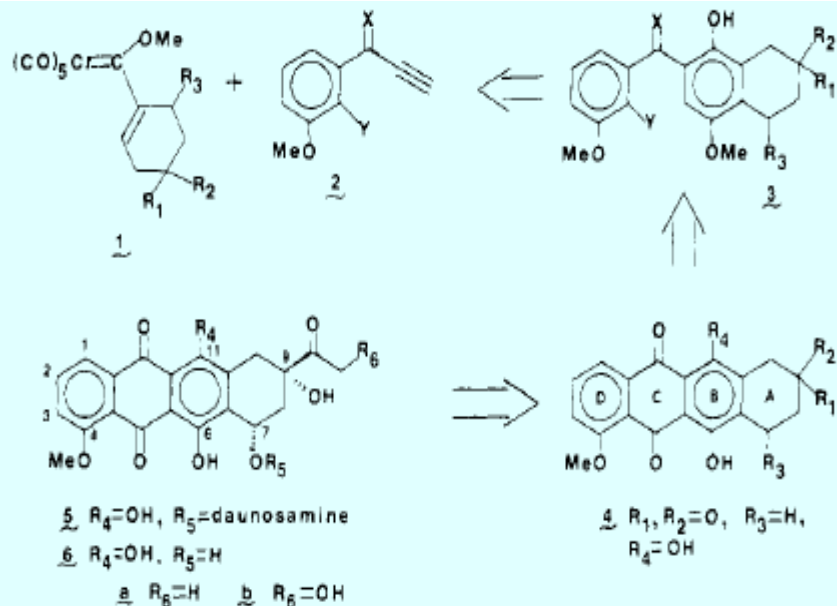


Σχηματισμός του **δακτυλίου B** της **ανθρακυκλινόνης** με τη βοήθεια αντίδρασης Dotz του Cr-καρβενίου τύπου Fischer. Η αντίδραση αυτή αποτελεί το στάδιο κλειδί στην ολική σύνθεση της 4-δεμεθοξυδαφνομυκινόνης (Tetrahedron 1985, 41, 5797).

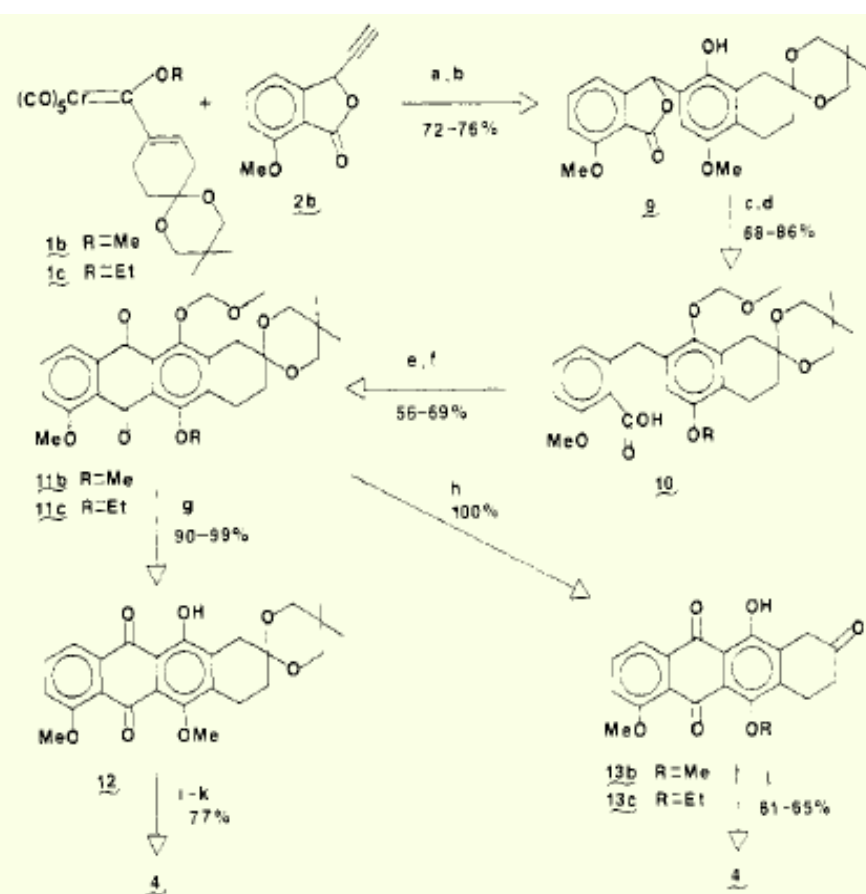
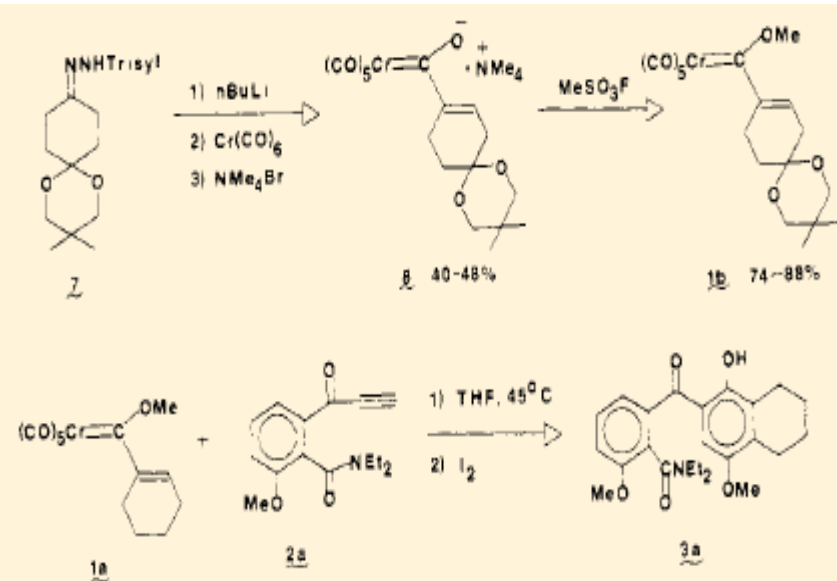




Σχηματισμός του **δακτυλίου C** της **ανθρακυκλινόνης** με τη βοήθεια άλλου Cr-καρβενίου από το προηγούμενο (J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 434)..



Dauphomycin (5a), Adriamycin (5b), antitumor agents



a (a) THF, 45 °C, 12 h; (b) 2 equiv of $[Fe(DMF)_3Cl_2][FeCl_4]$ in THF; (c) excess $Et_3N-i-Pr$, $ClCH_2OCH_3(CH_2Cl_2)$, 3 h; (d) Zn, pyridine, $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ (10% KOH), reflux 24 h;¹⁵ (e) 1.2 equiv of $(CF_3CO)_2O$, 8 equiv of 2,6-di-*tert*-butylpyridine (CH_2Cl_2), 0–25 °C, 4 h; (f) Triton B (MeOH), 1 atm O_2 , 25 °C, 5 min; (g) 1.2 equiv of $CF_3CO_2H(CH_2Cl_2)$, 25 °C, 12 h; (h) 4 equiv of H_2SO_4 (acetone), 56 °C, 1 h; (i) 10 equiv of AgO , excess 6 N HNO_3 (acetone), 15 min; (j) 1% aqueous $NaHSO_3$; (k) 10% aqueous H_2SO_4 (acetone), 45 °C, 10 h; (l) 1:1 48% $HBr/HOAc$, 55 °C, 2 h.

Calphostins

J. Org. Chem. **2001**, *66*, 1297-1309

