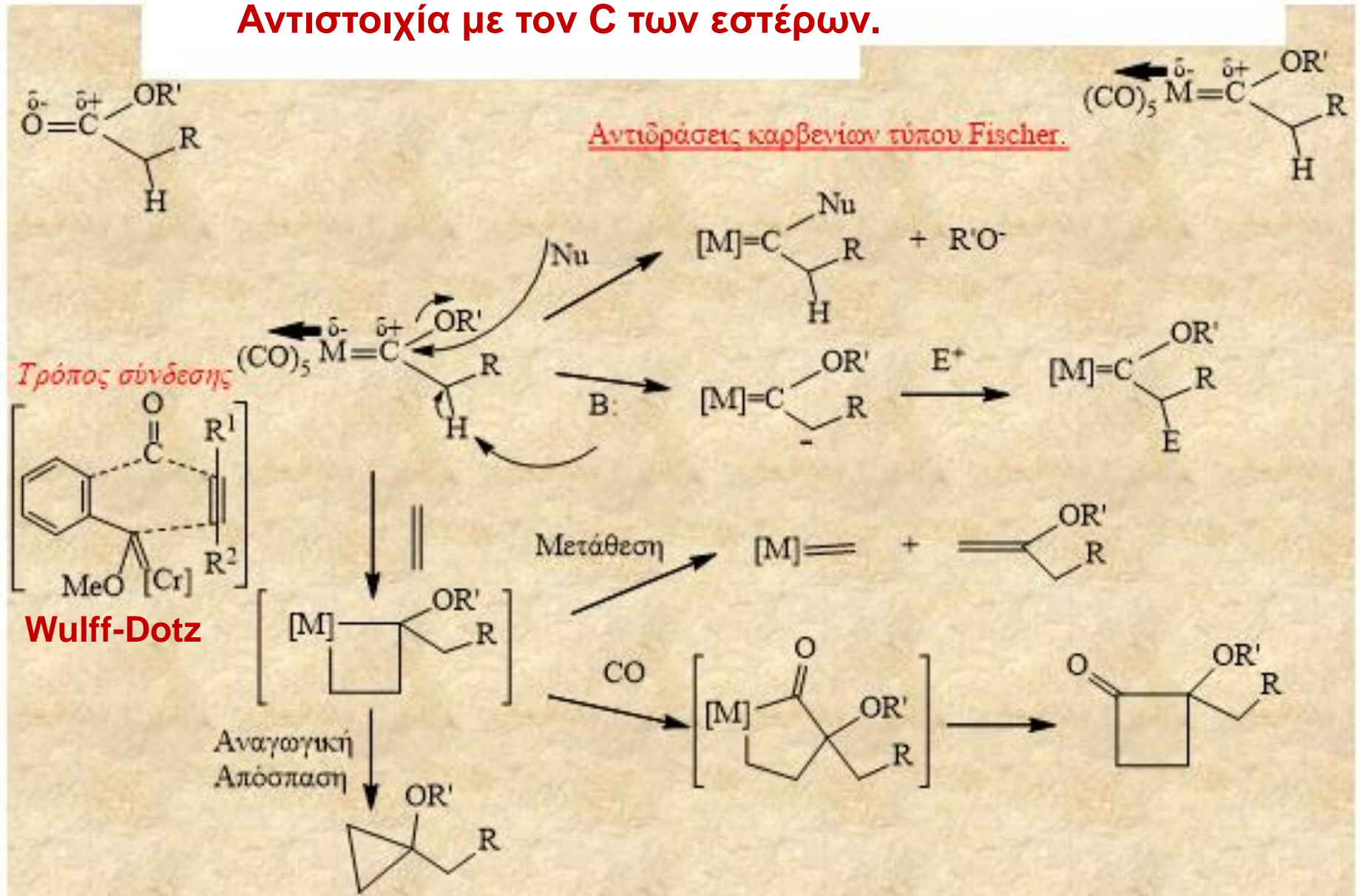


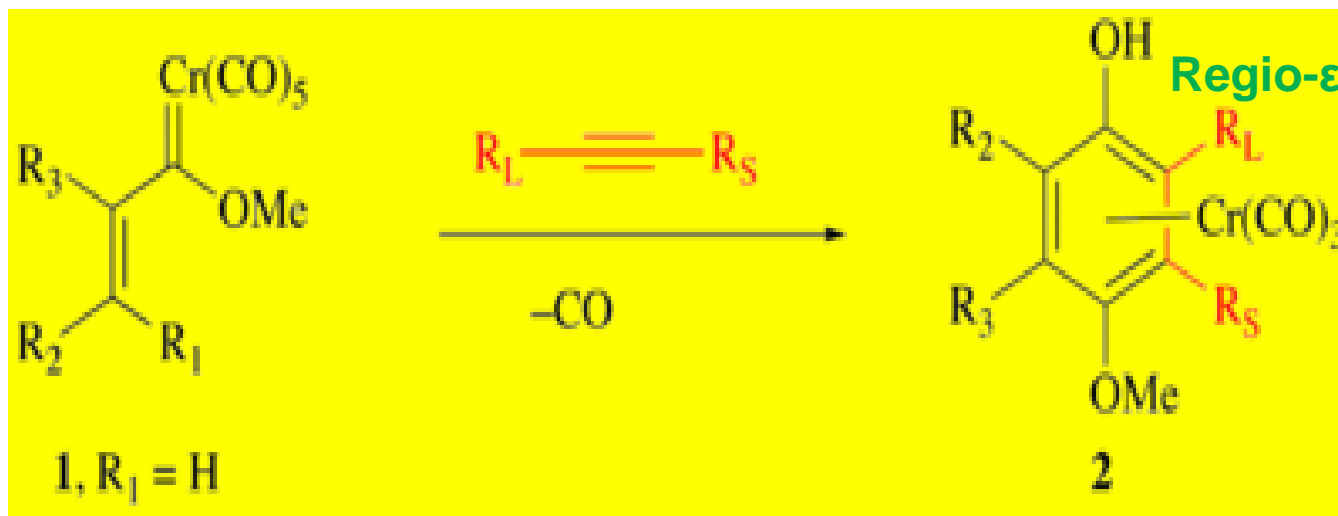
# ΚΑΡΒΕΝΙΑ ΤΥΠΟΥ FISCHER

Ηλεκτρονιόφιλος ο C του καρβενίου.  
Αντιστοιχία με τον C των εστέρων.

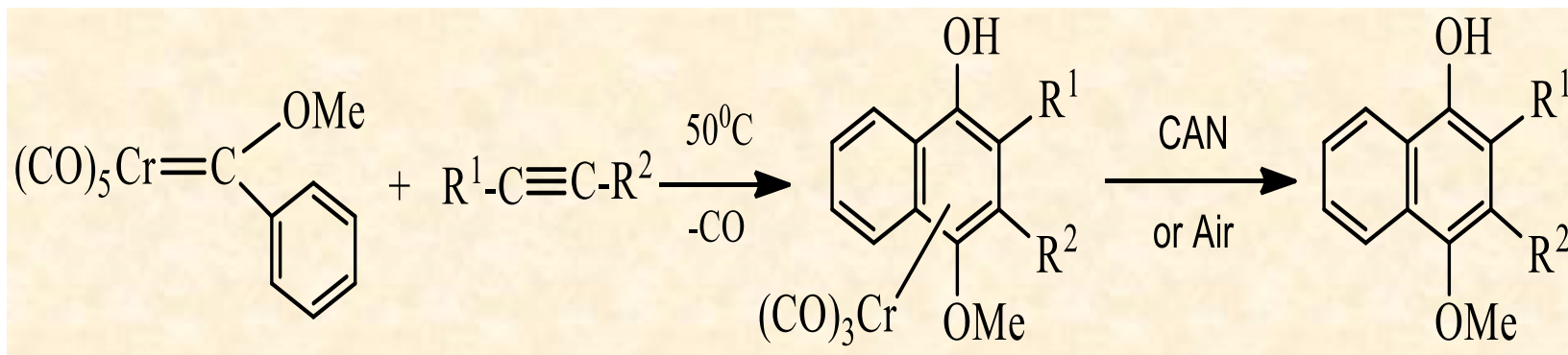


# ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WULFF-DOTZ

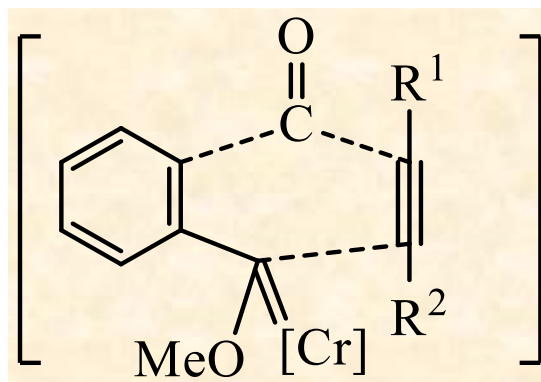
Η πιο σημαντική αντίδραση των καρβενίων τύπου Fischer. Περιλαμβάνει την **αντίδραση** ενός **ακόρεστου αλκοξυ-καρβενίου** τύπου Fischer με ένα **αλκύνιο** και **CO** υπό **σχηματισμό (πολυκυκλικών) υδροκινονών** (Org. Synth. Coll. Vol. 9, 1998, 1).

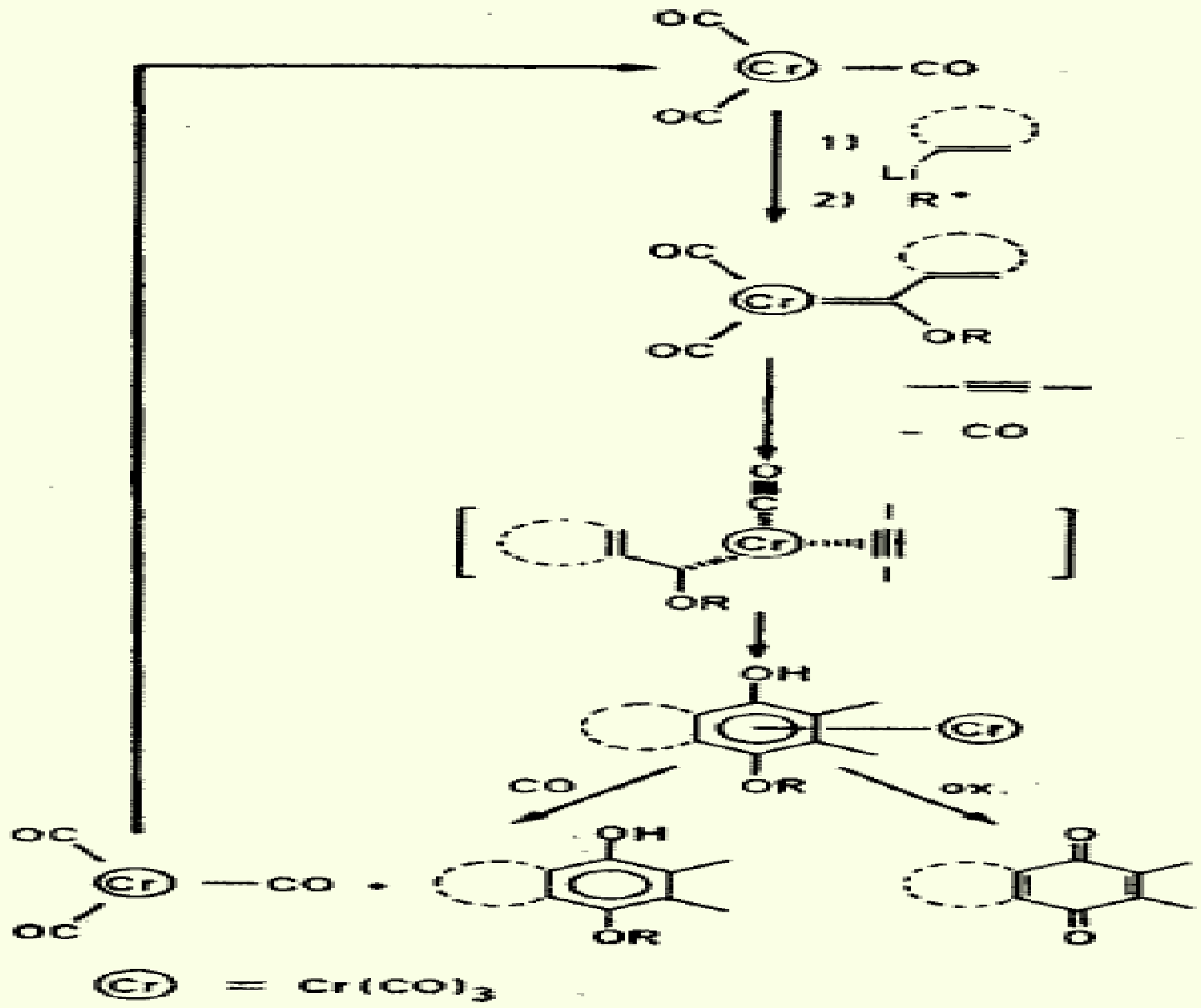


**Προσανατολισμός της σύνδεσης του αλκυνίου: ο μεγαλύτερος υποκαταστάτης ( $R_L$ ) κοντά στο OH, ο μικρότερος ( $R_S$ ) κοντά στην MeO-ομάδα (J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 7677).**

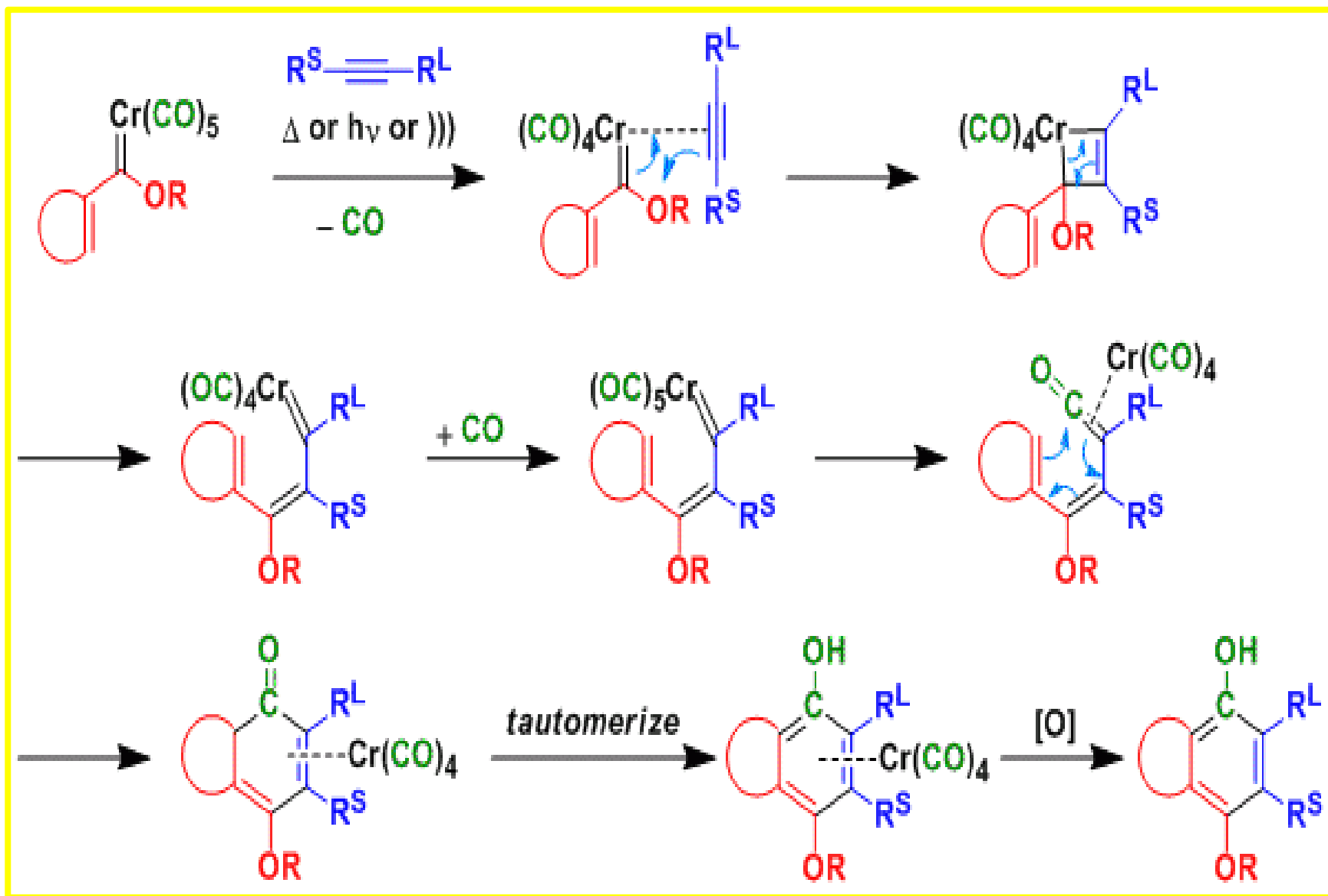


Τρόπος σύνδεσης :





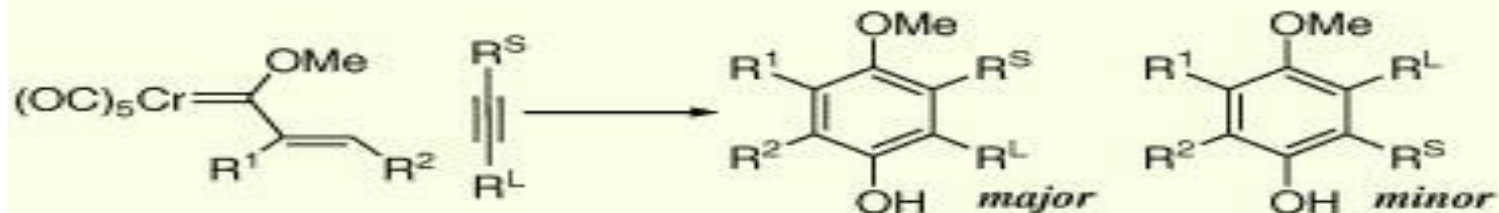




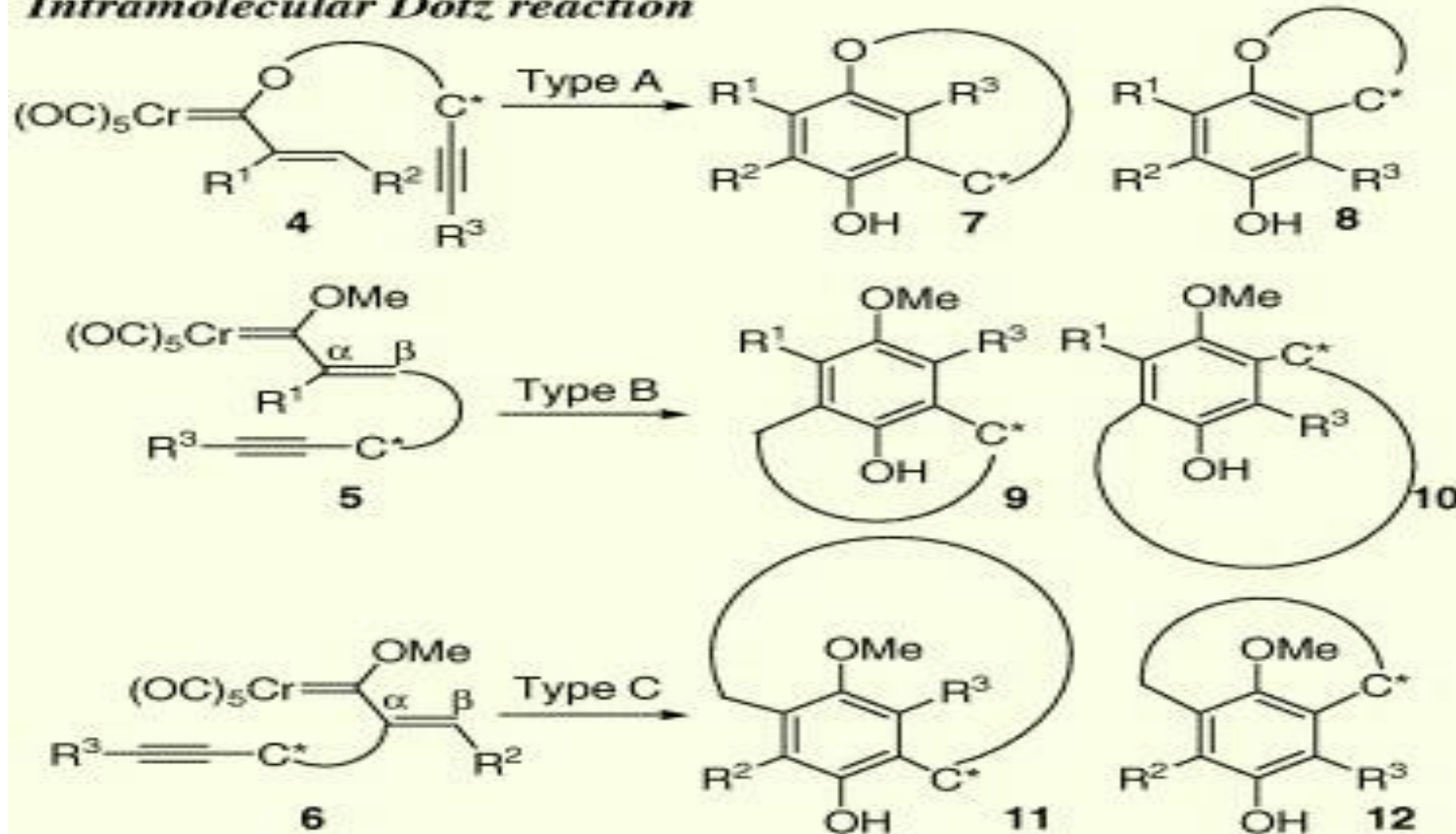


Οι ενδομοριακές αντιδράσεις Dotz μπορεί να είναι τριών ειδών αναλόγως με το που είναι συνδεδεμένο το αλκύνιο (Tetrahedron Lett. 2007, 48, 203).

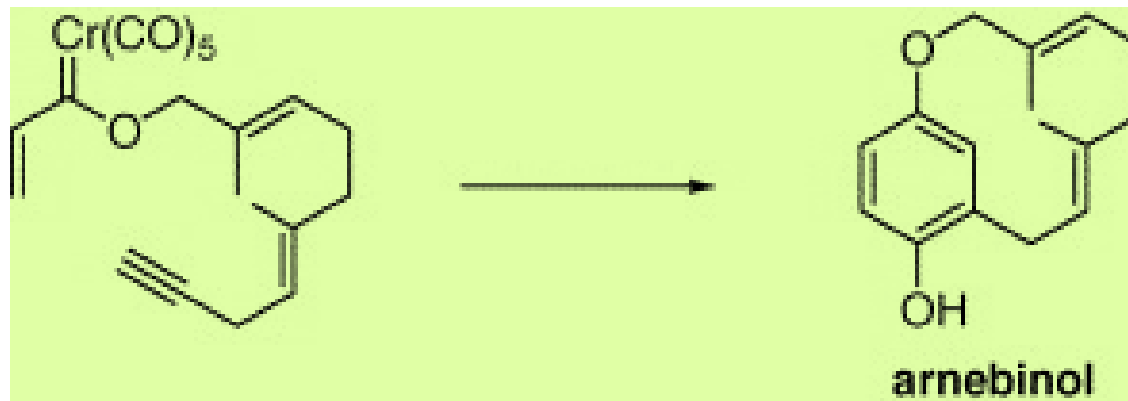
*Intermolecular Dotz reaction*



*Intramolecular Dotz reaction*

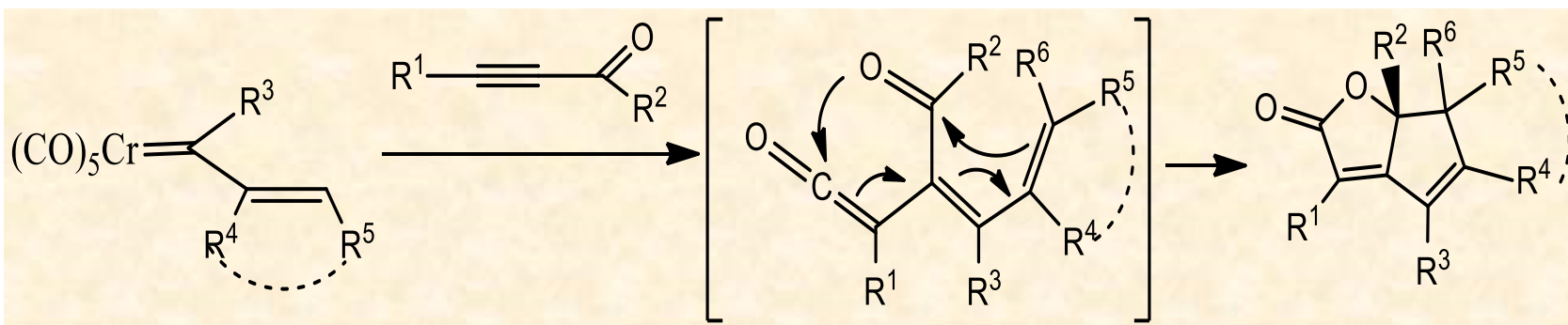


Αντίδραση του τύπου Α χρησιμοποιείται στη σύνθεση της αρνεμπινόλης (J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 1645).

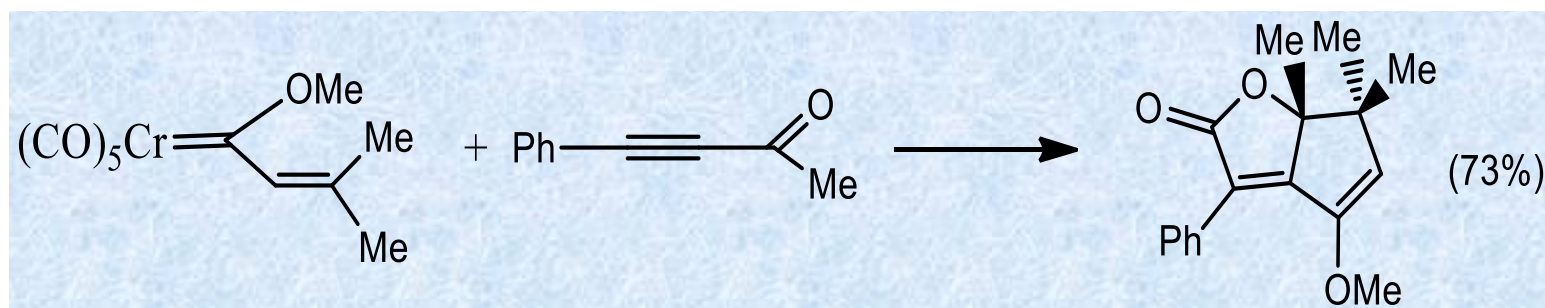
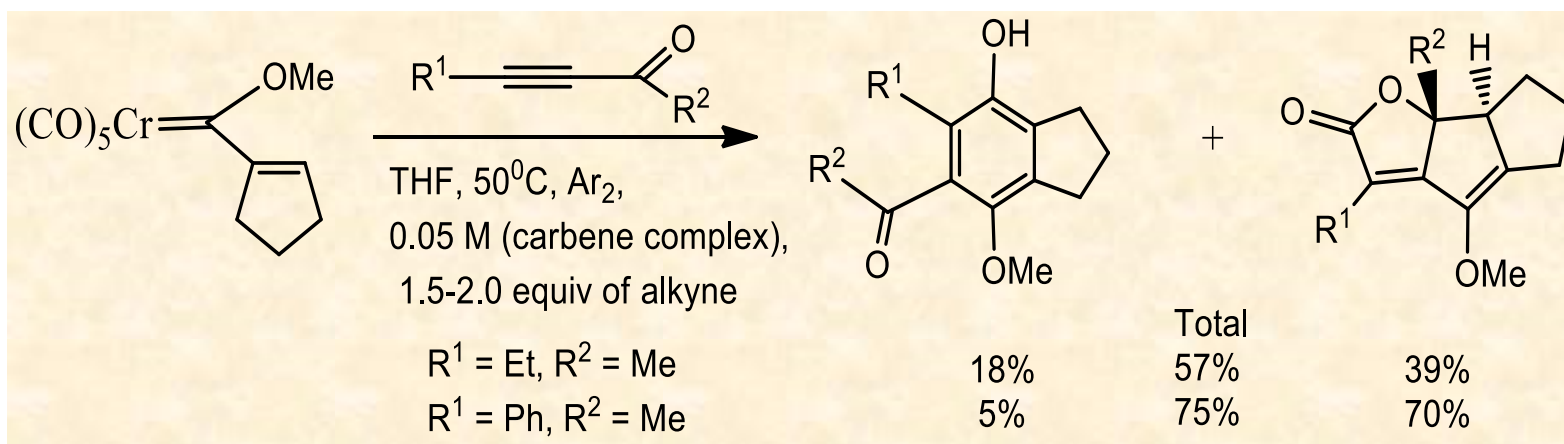
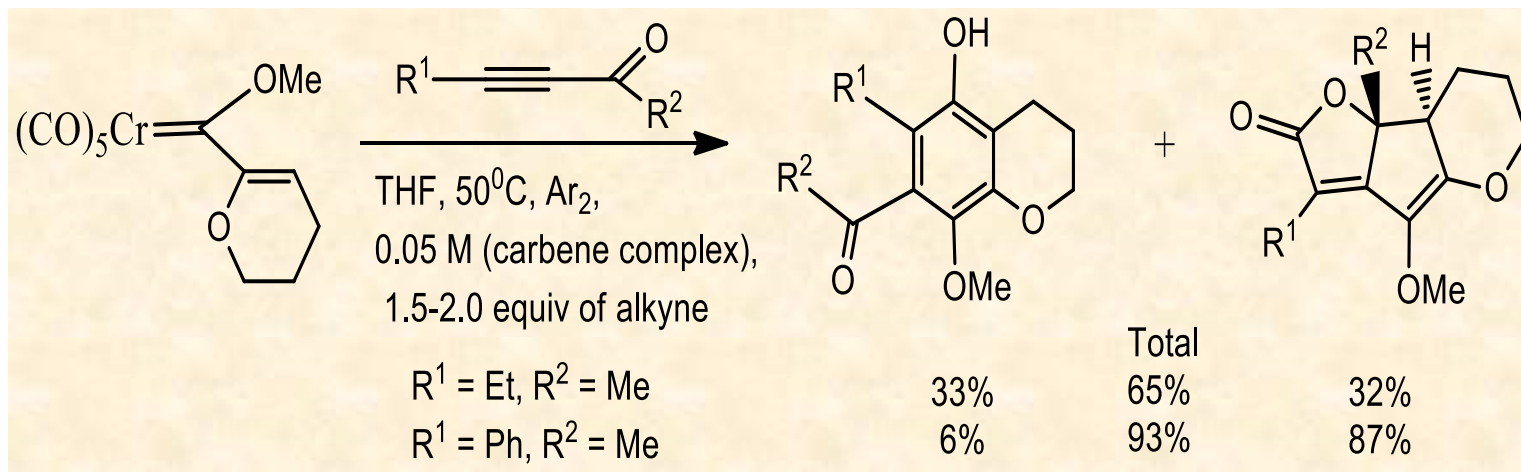


Οι αντιδράσεις καρβενίων του Cr, αλλά και των Mo, W με κετοακετυλένια οδηγούν στη σύνθεση εκτός από τις φαινόλες και **λακτονών** συμπυκνωμένων με πενταμελή C-ούχο δακτύλιο (J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 1645).

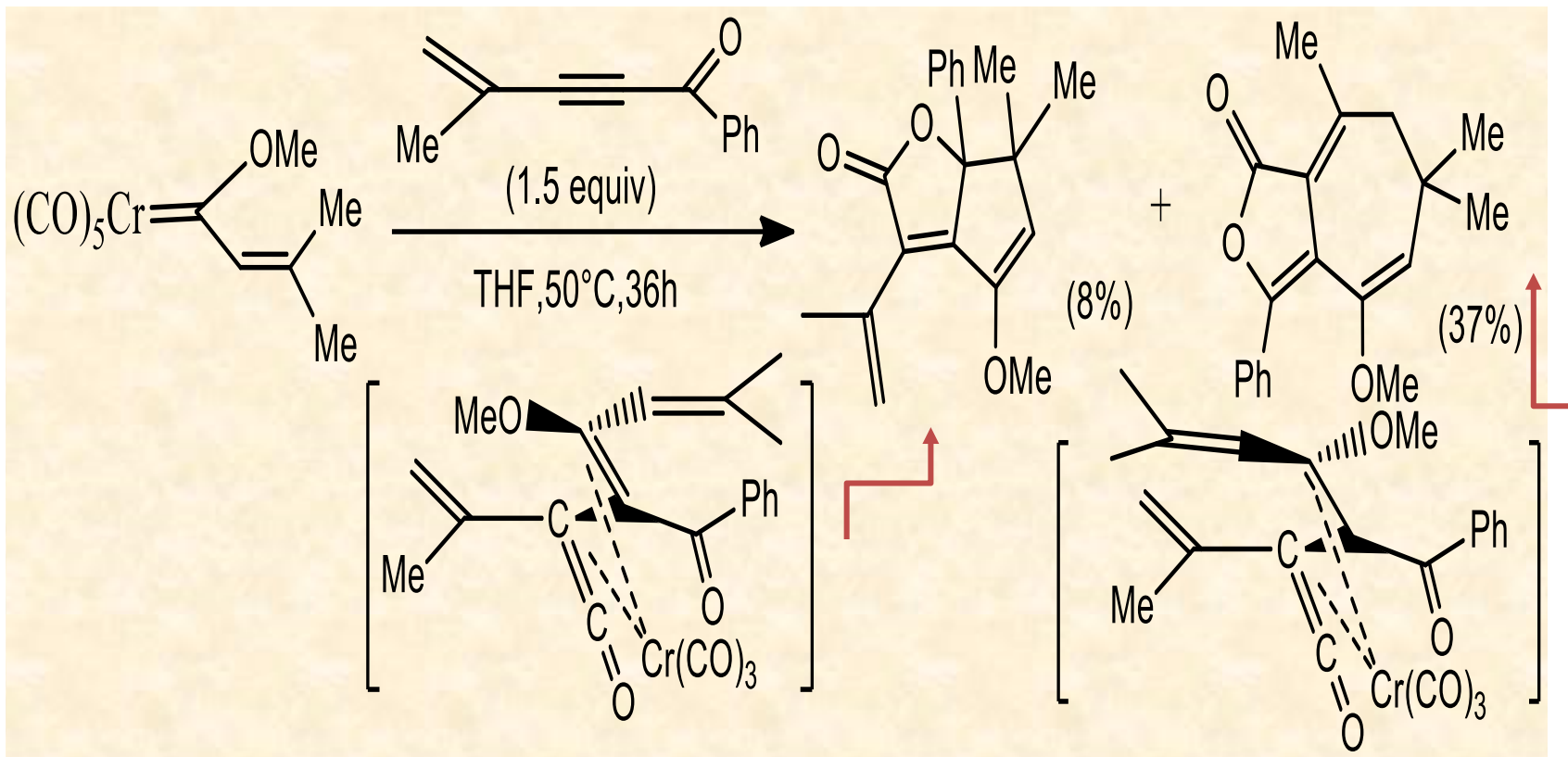
**Μηχανισμός σχηματισμού των συμπυκνωμένων λακτονών :**

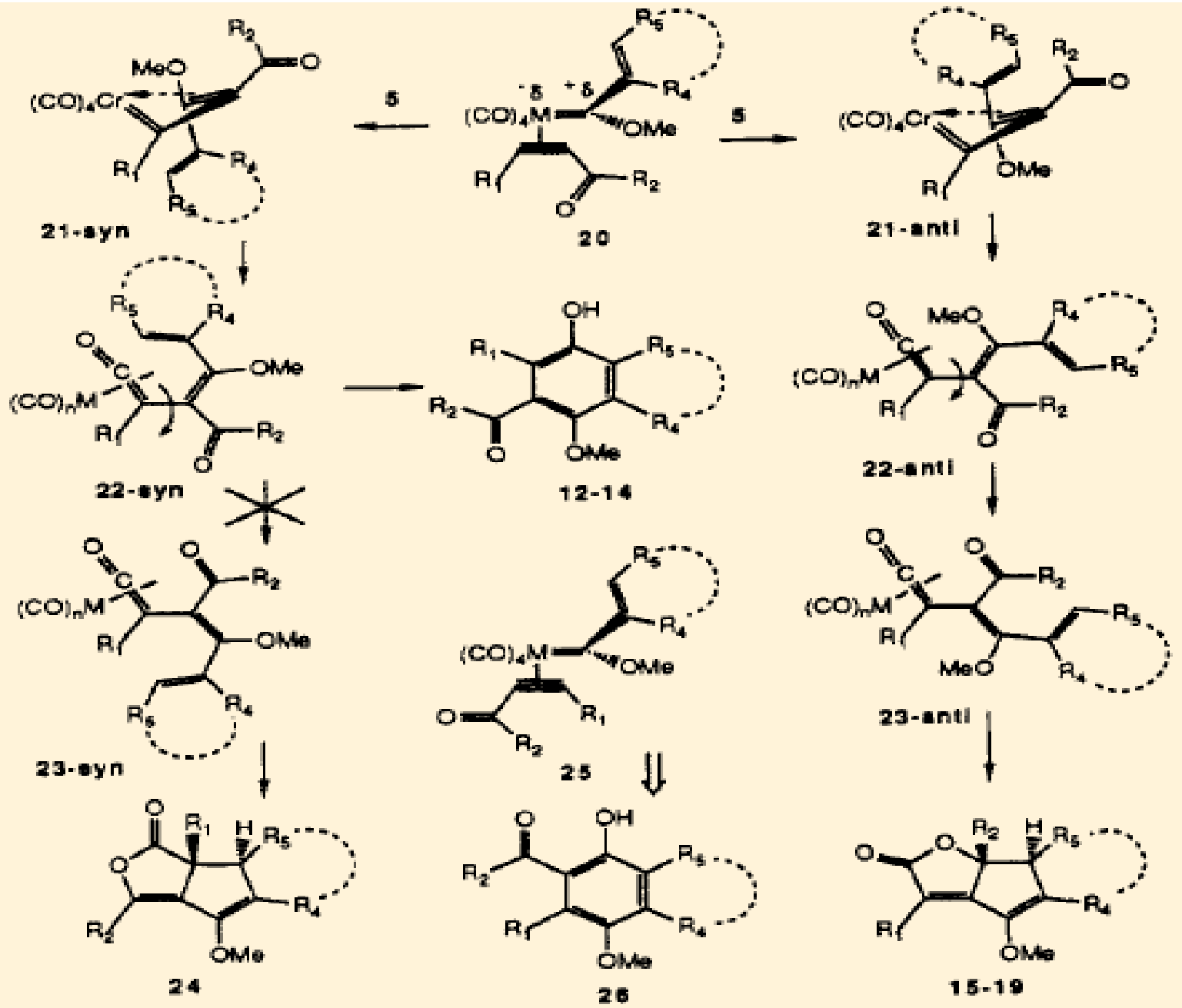




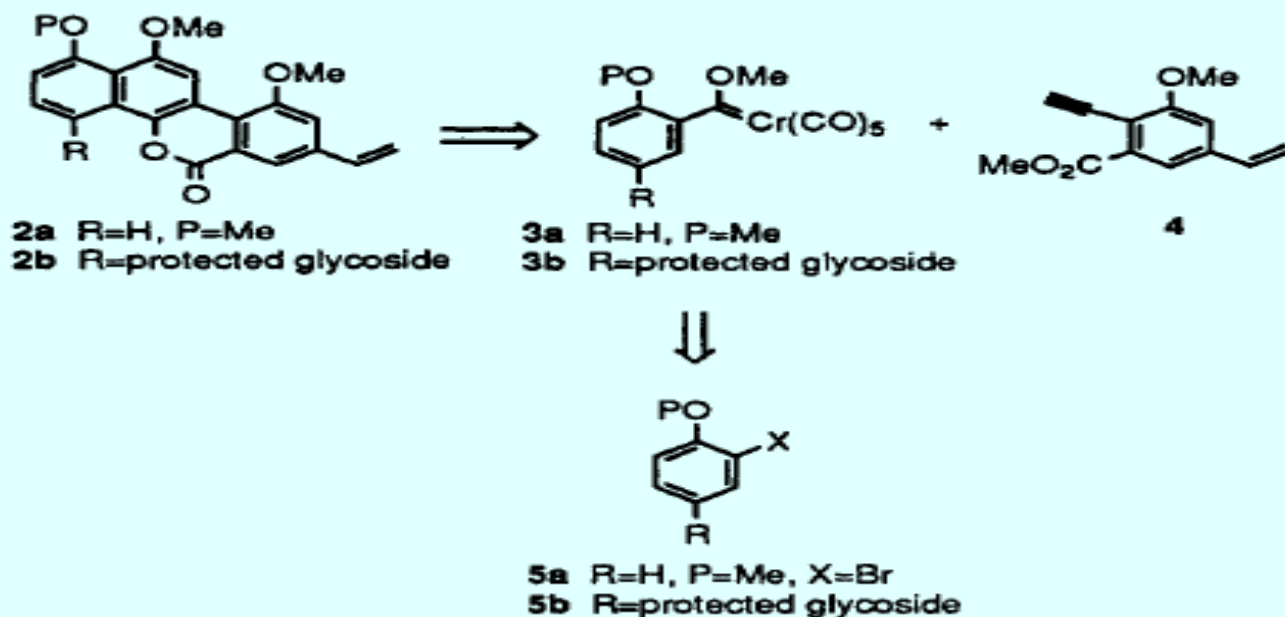
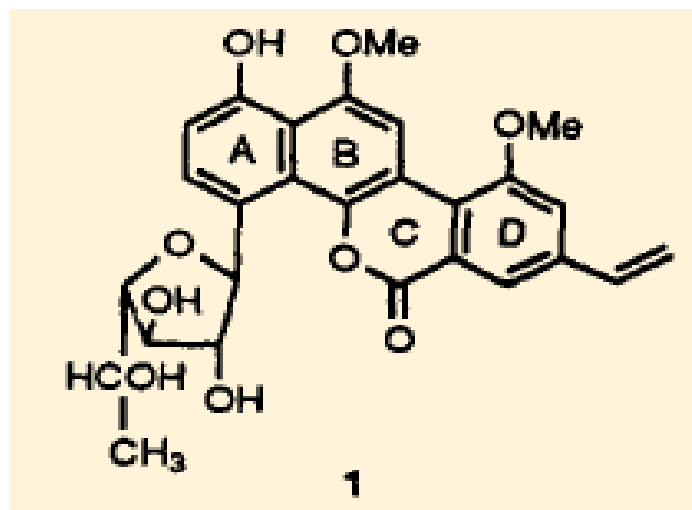


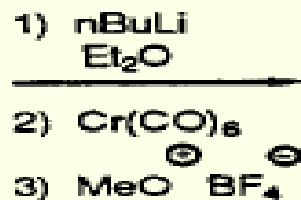
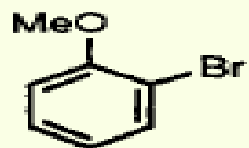
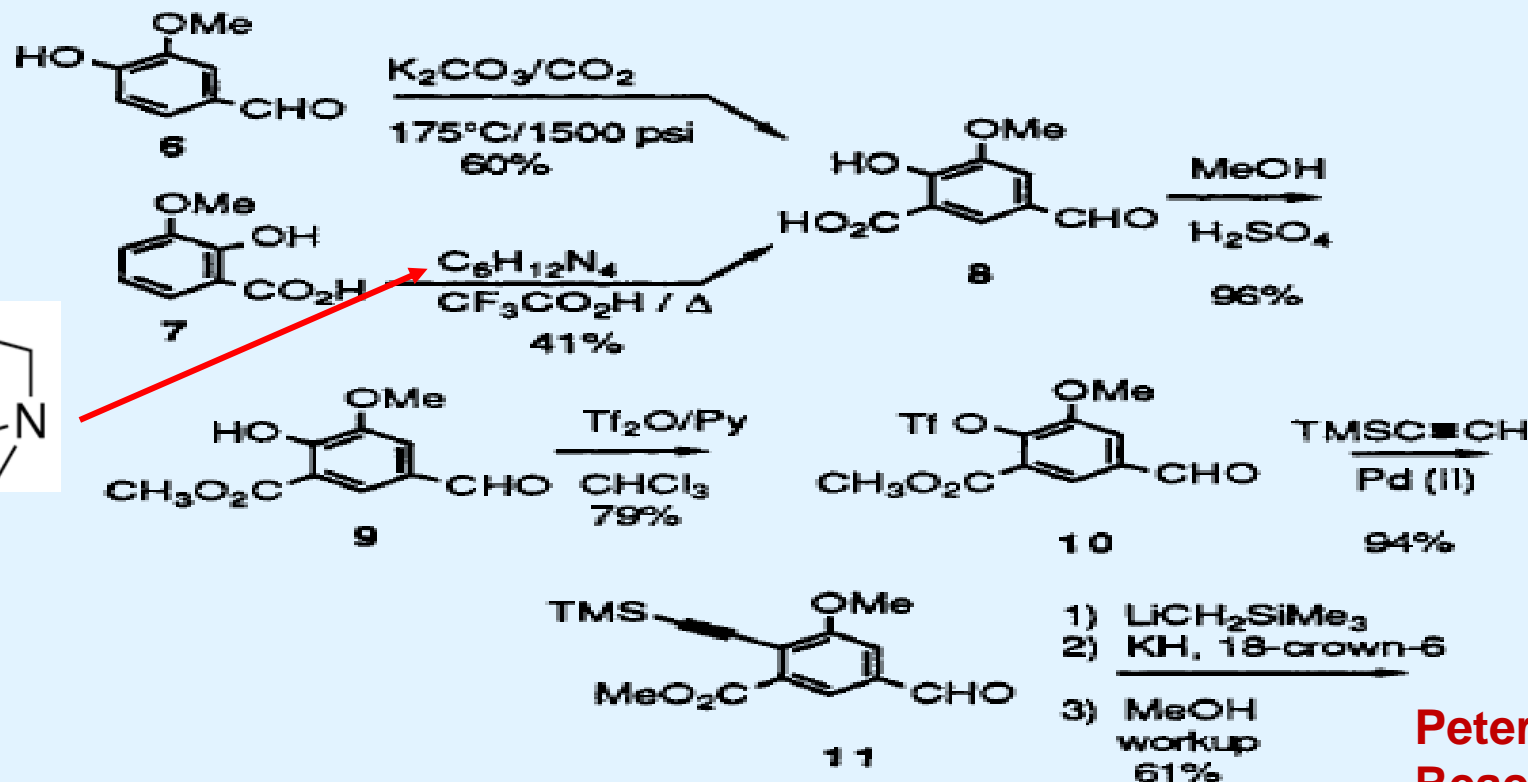
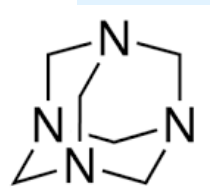
Αντίδραση Cr-καρβενίων τύπου Fischer με κετοενύνια προς συμπυκνωμένες κυκλοπεντενολακτόνες και κυκλοεπταδιενολακτόνες μέσω ενδιάμεσα σχηματιζομένων κετο-κετενών (J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 5459).



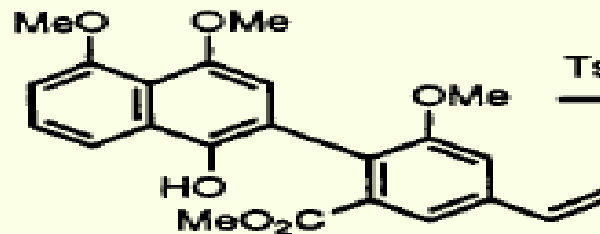


Σύνθεση παραγώγων ναφθόλης, ενδιάμεσου σταδίου στη σύνθεση της **gilvocarcin V** (*J. Org. Chem.* 1991, 56, 1666)



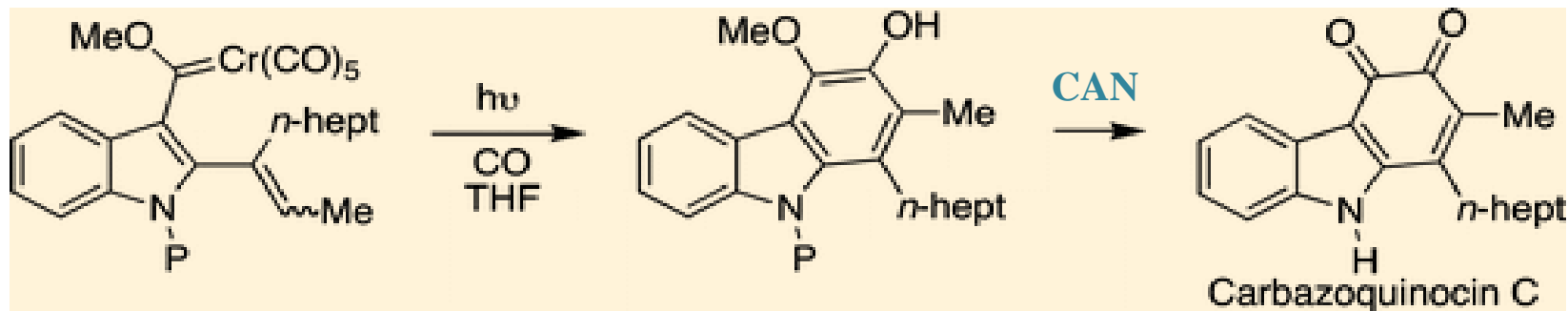


**3a**

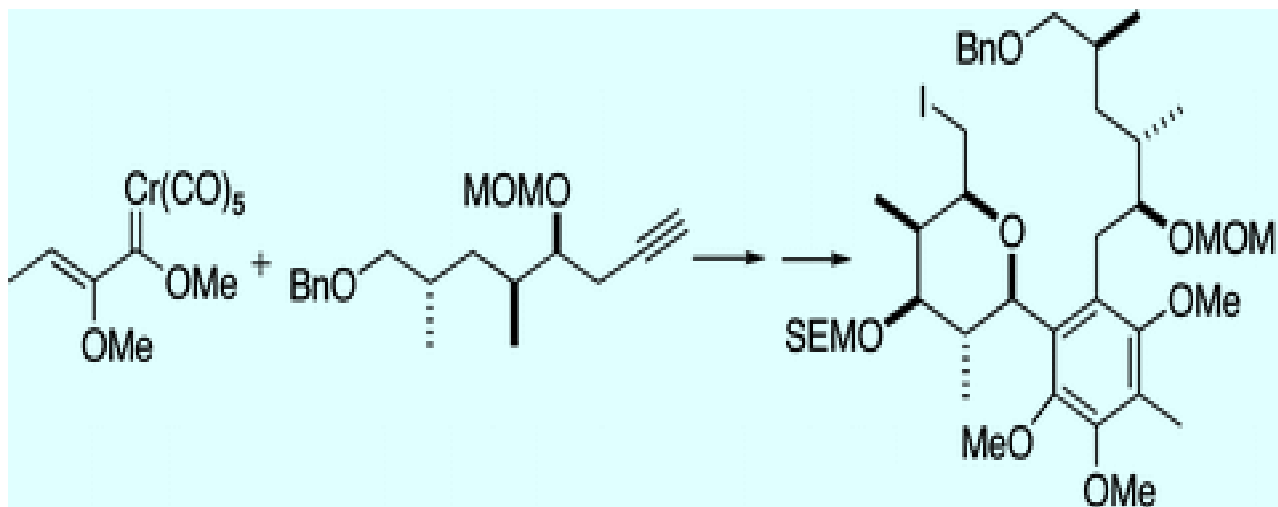
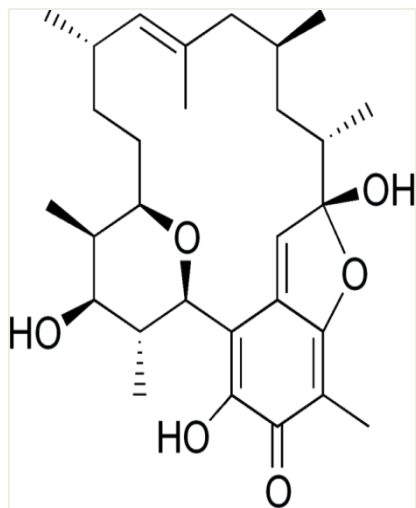


**12**

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

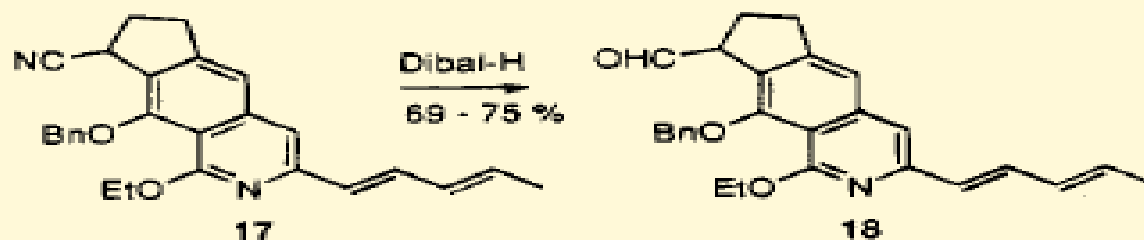
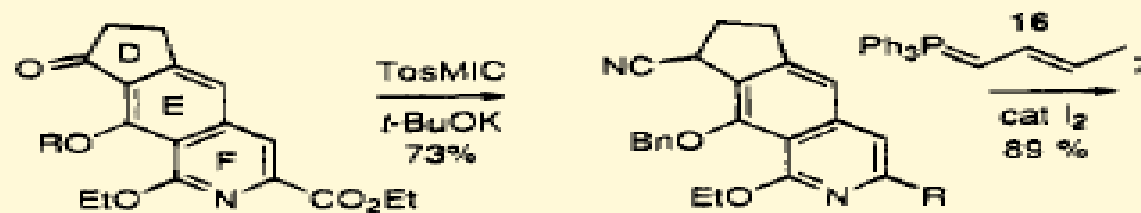
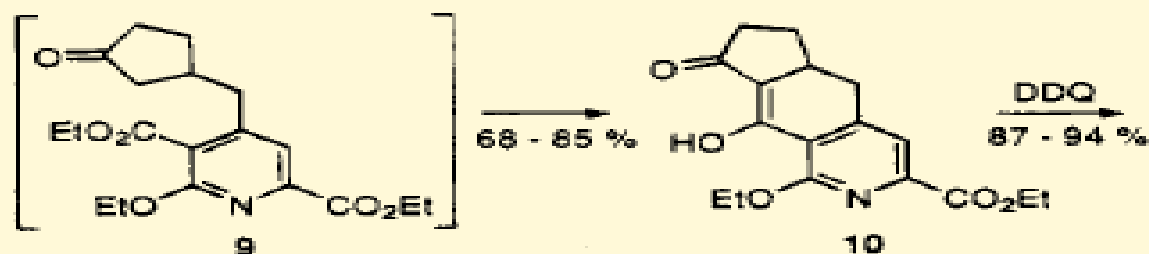
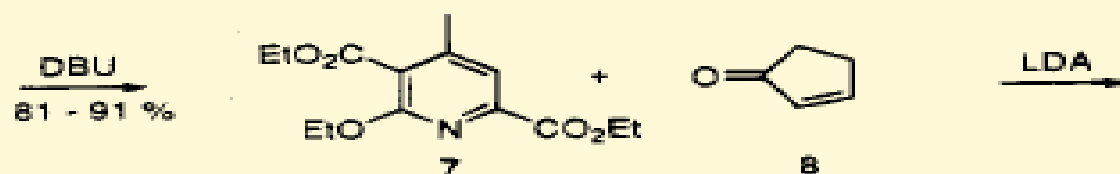
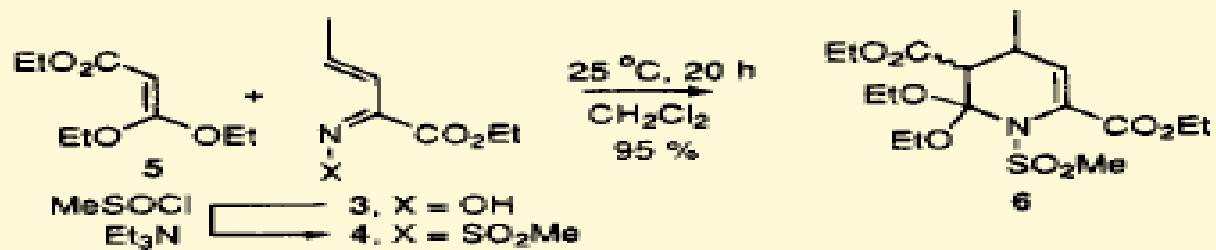


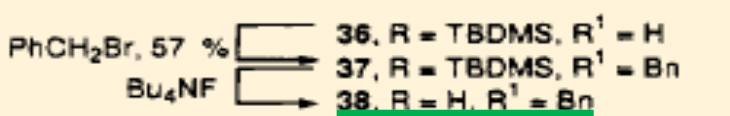
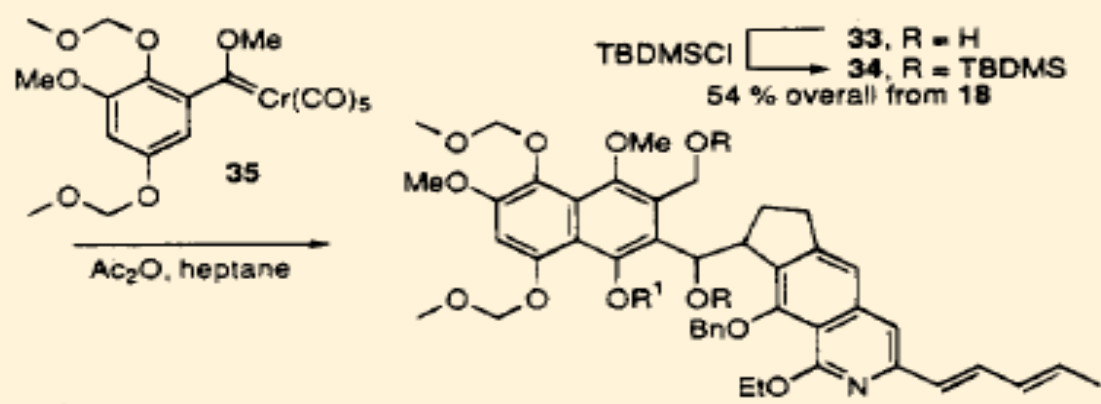
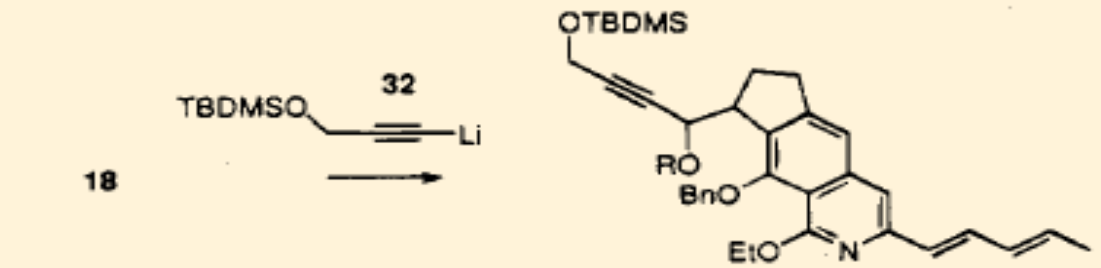
Η αντίδραση Dotz οδηγεί σε πενταυποκατεστημένο βενζολικό παράγωγο, από το οποίο συντίθεται το μεγαλύτερο τμήμα της (-) **κεντομυκίνης**, ενός μεταβολίτη του στρεπτομύκητα *violaceoruber* (Org. Lett. 2005, 7, 235).



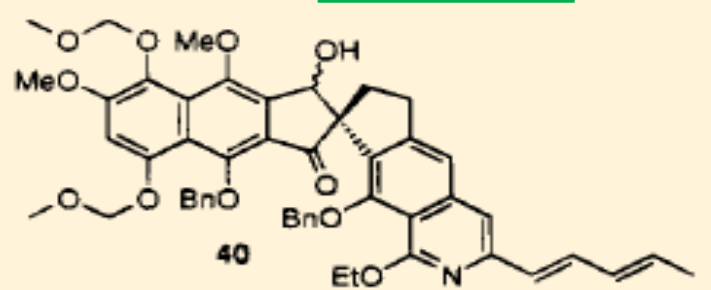




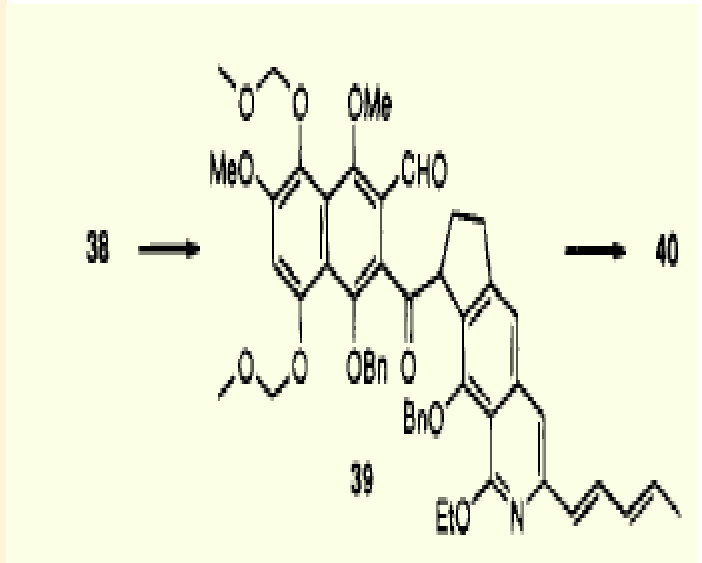
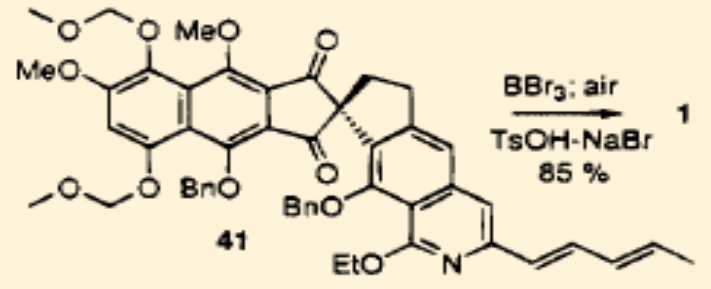




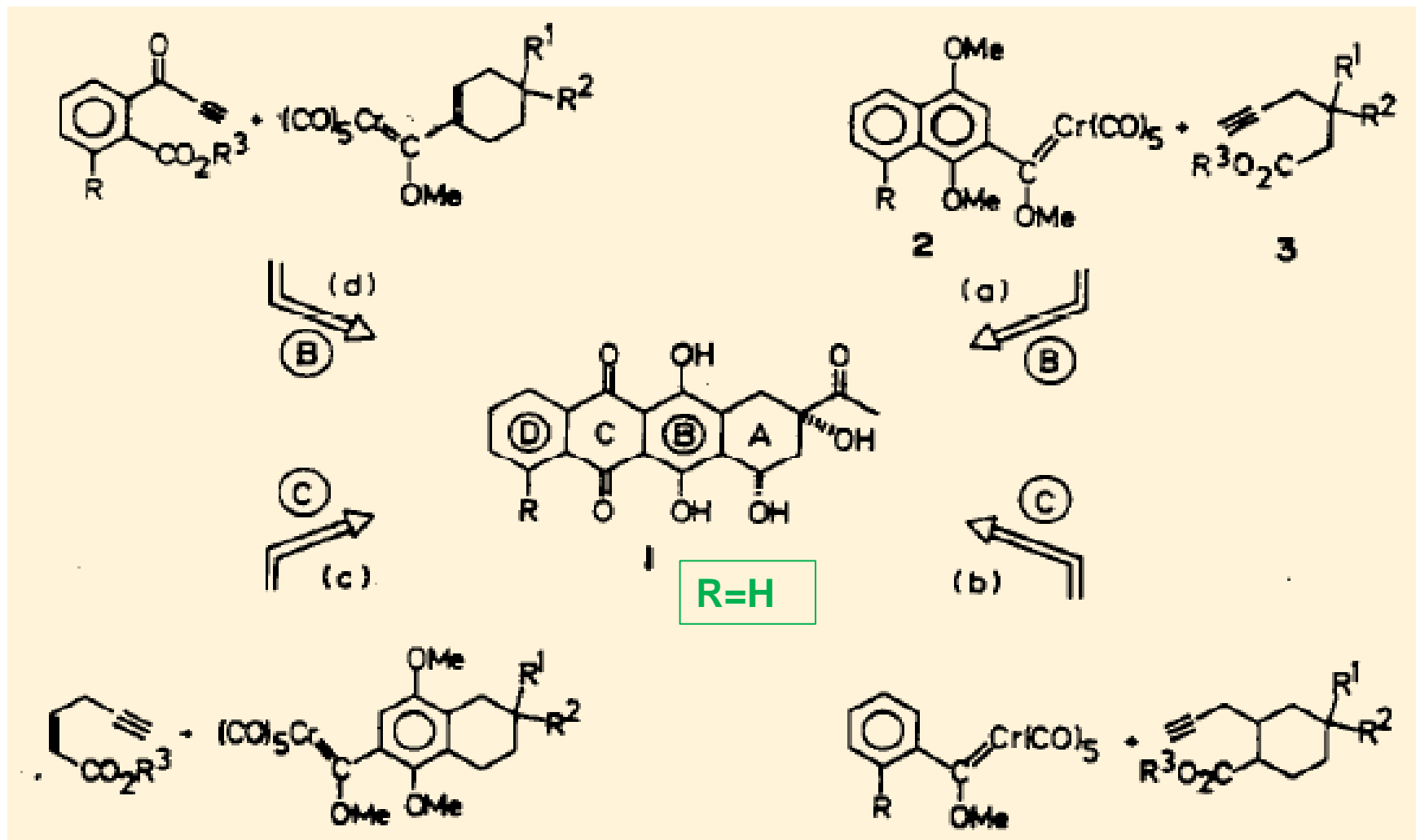
TFAA-DMSO, DBU  
 -78 °C, 1 h  
 -78 to 25 °C, 20 h

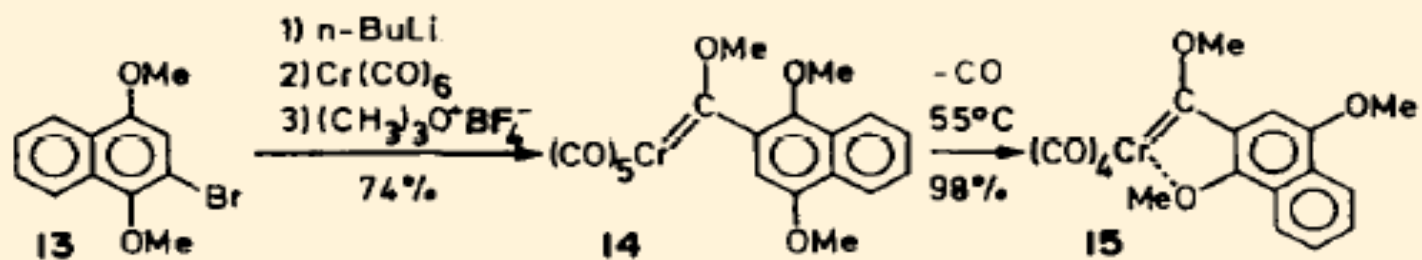
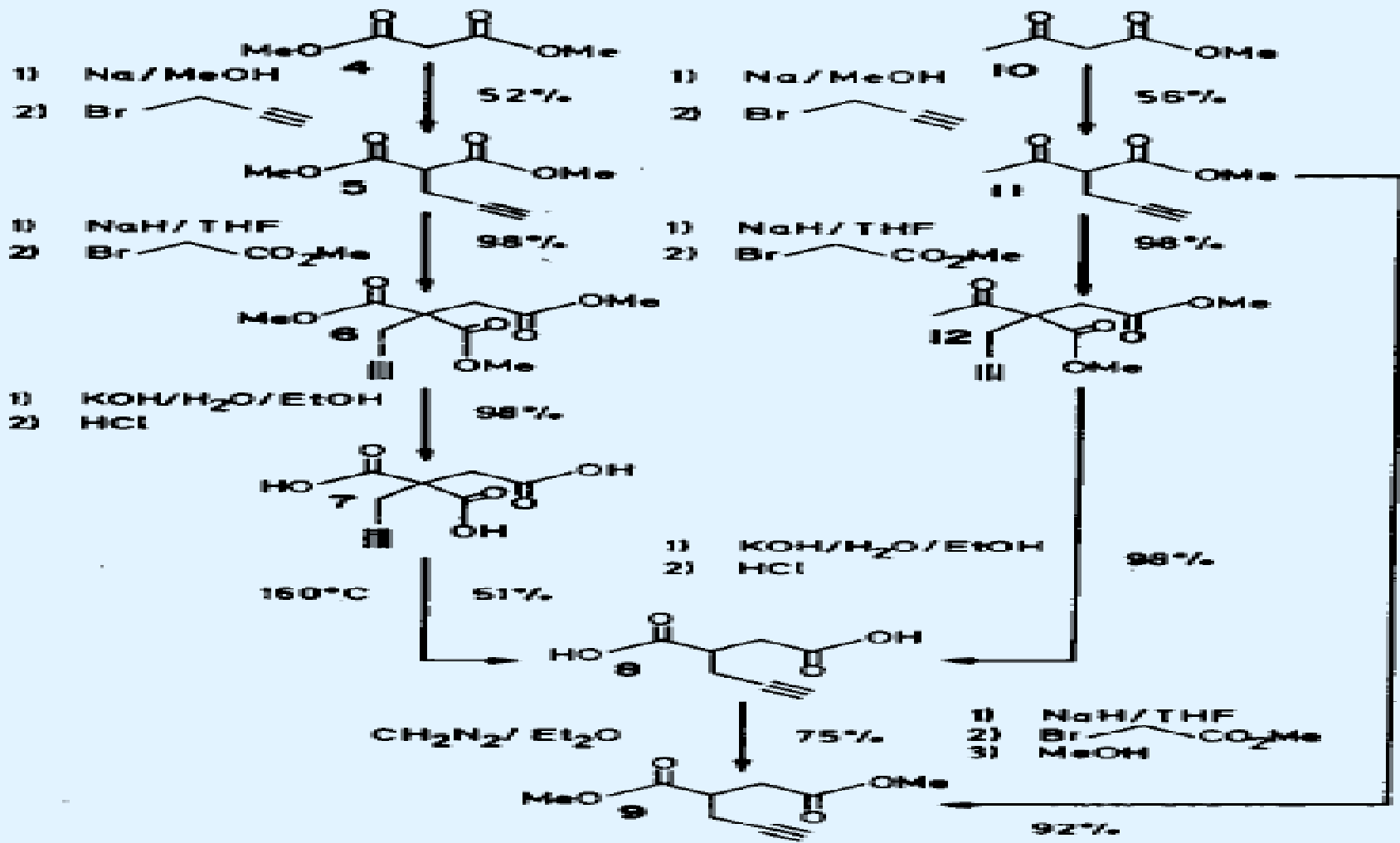


TFAA-DMSO, Et<sub>3</sub>N  
 68% overall from 37



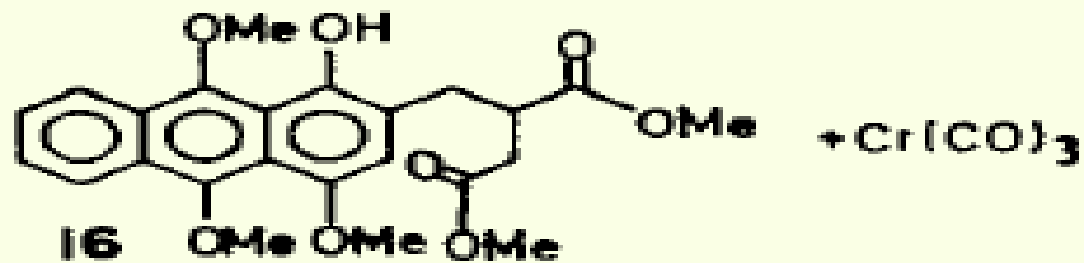
Σχηματισμός του **δακτυλίου B** της **ανθρακυκλινόνης** με τη βοήθεια αντίδρασης Dotz του Cr-καρβενίου τύπου Fischer. Η αντίδραση αυτή αποτελεί το στάδιο κλειδί στην ολική σύνθεση της 4-δεμεθοξυδαφνομυκινόνης (Tetrahedron 1985, 41, 5797).



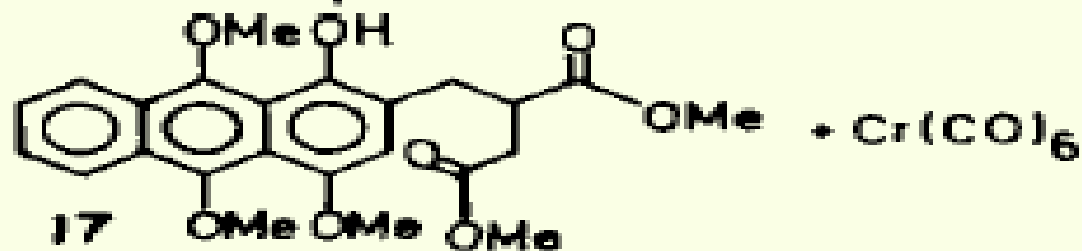




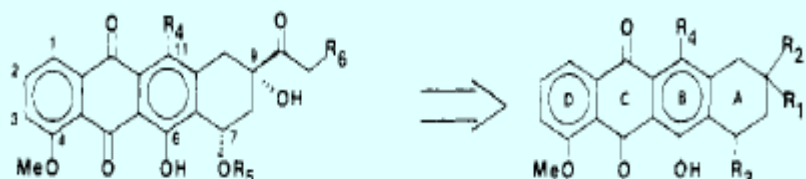
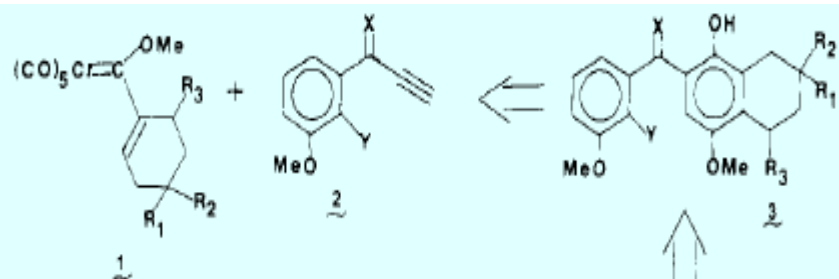
Reaction conditions:  $t-BuOMe$ ,  $50^\circ C$ , 78% yield.



Reaction conditions:  $+ 3 CO$ , 98% yield.



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



5.  $R_4=OH, R_5=daunosamine$

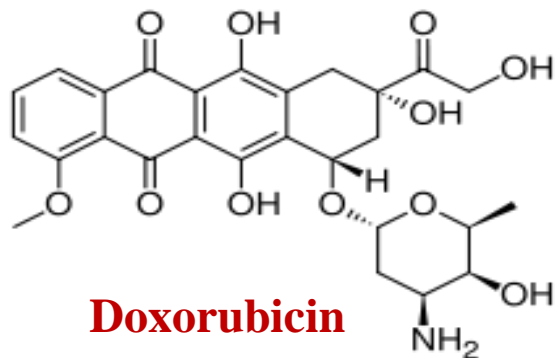
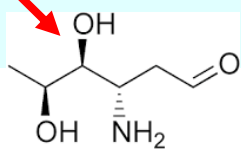
6.  $R_4=OH, R_5=H$

a.  $R_6=H$

b.  $R_6=OH$

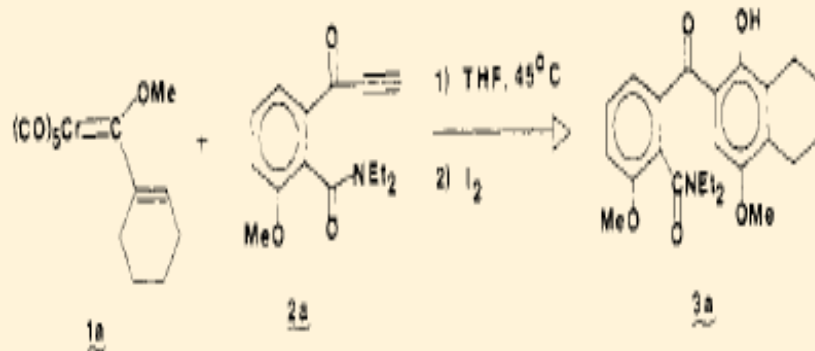
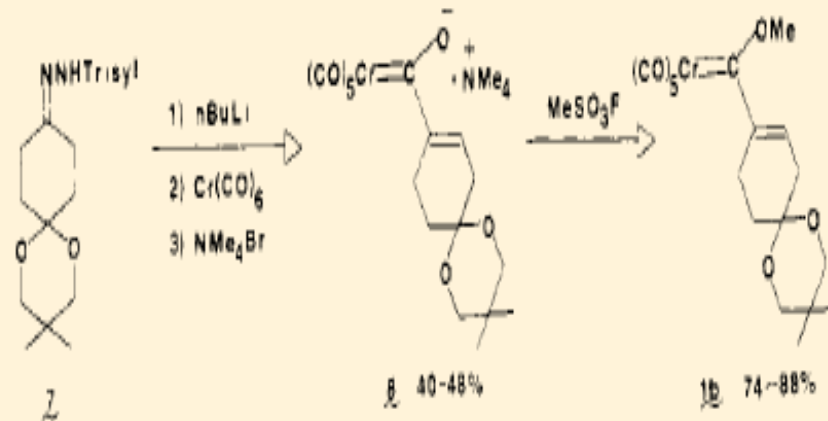
4.  $R_1, R_2=O, R_3=H, R_4=OH$

**Daunomycinone**



**Doxorubicin**

**Daunomycin (5a), Doxorubicin (Adriamycin) (5b), antitumor agents**

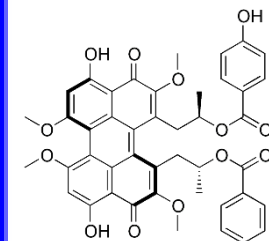
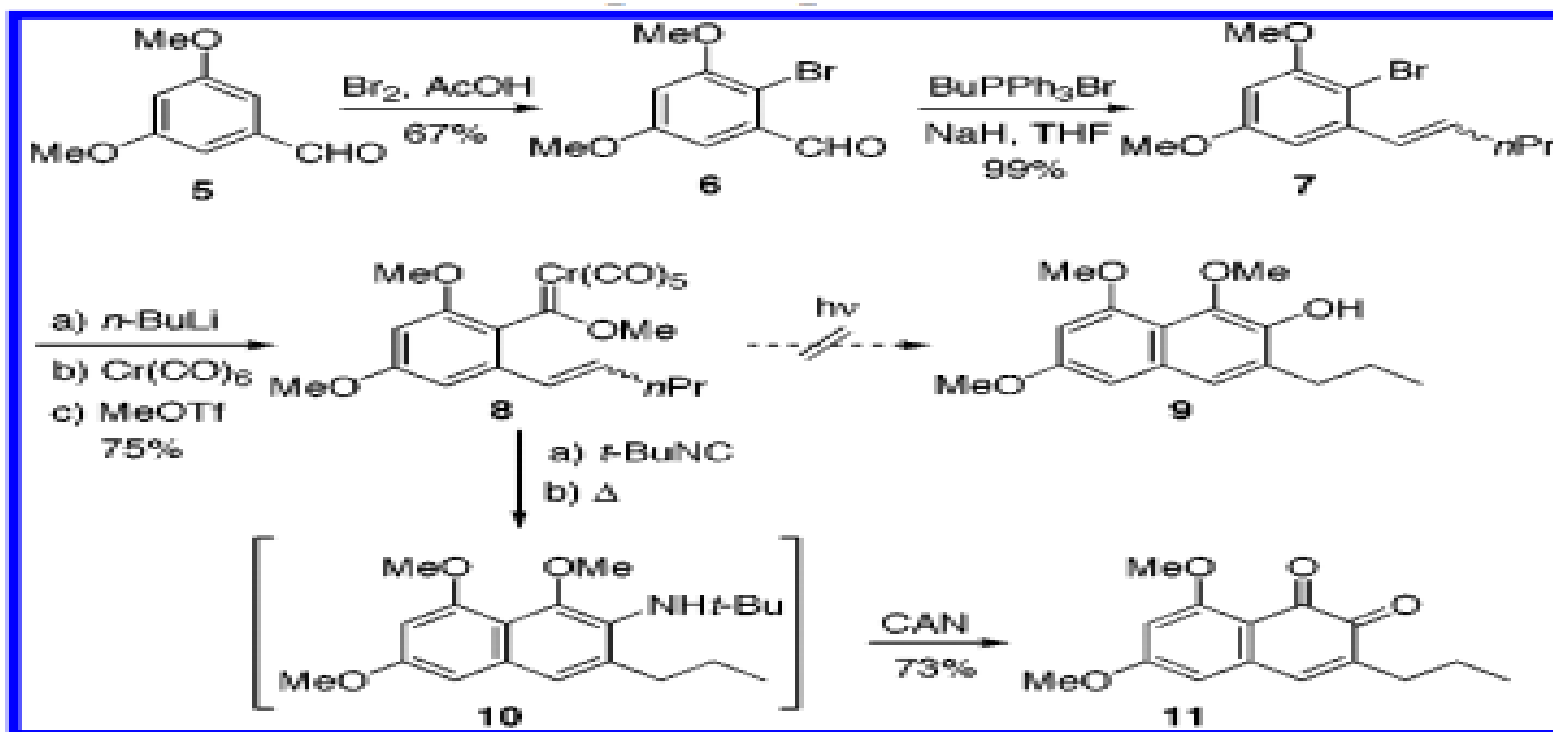
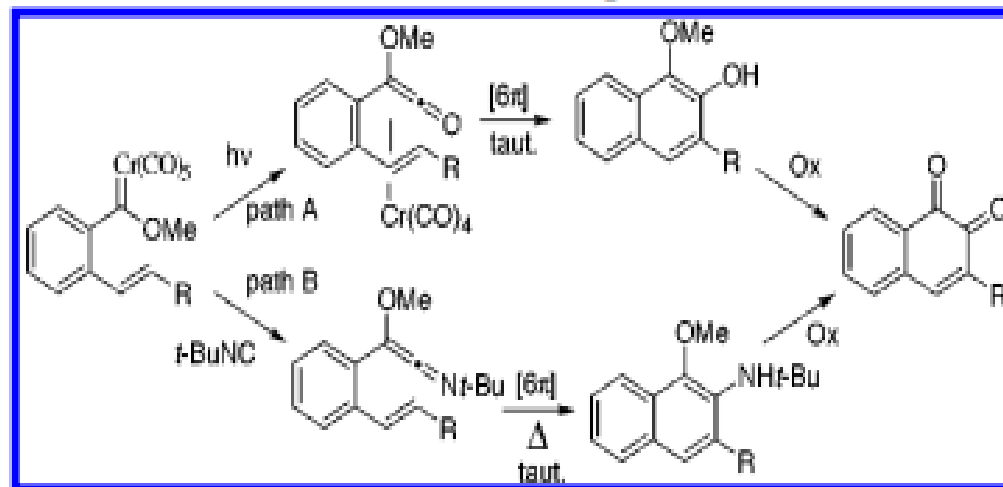
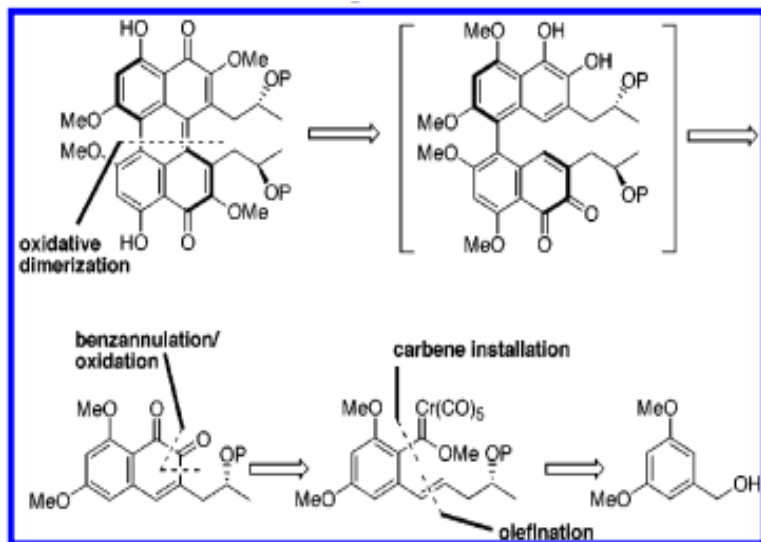






# Calphostins

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



**Calphostin-C**