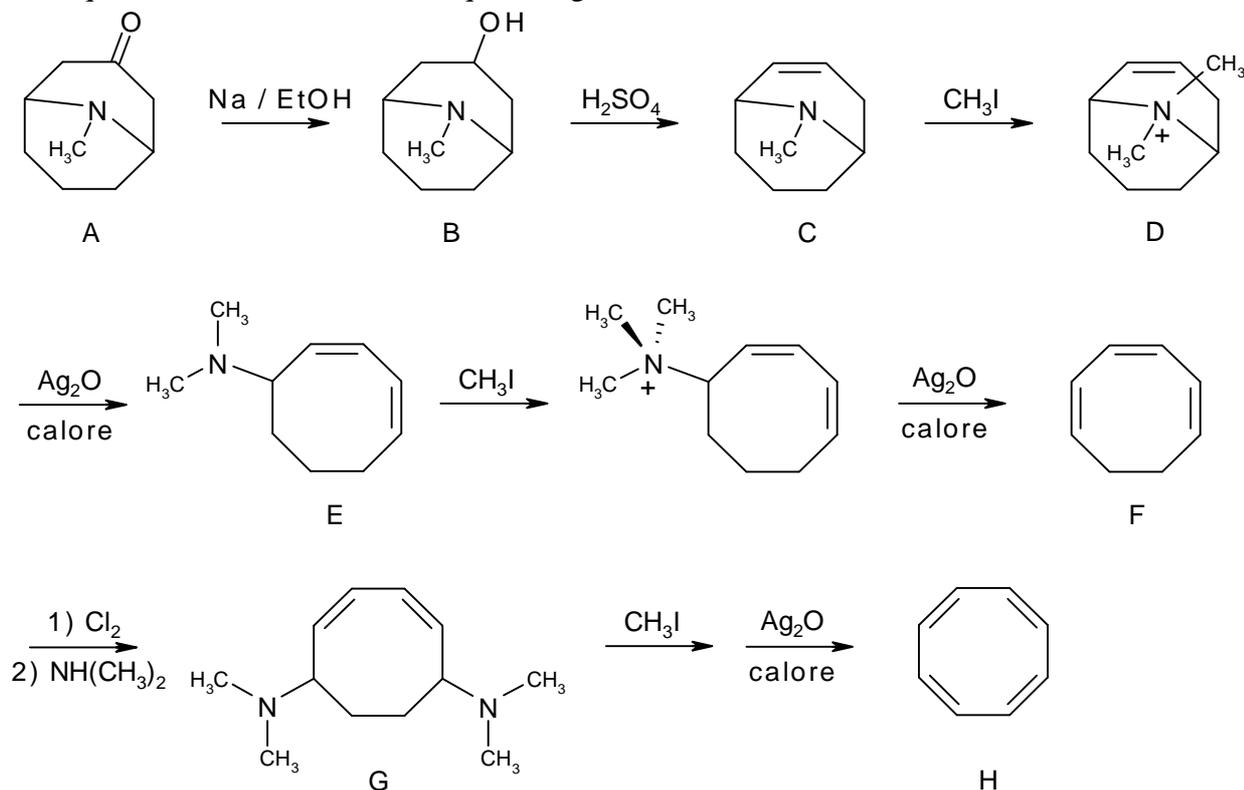


Soluzione preliminare del problema 24

Problema 24) Sintesi di cicloottatetraene

Le domande A) e B) chiedono, la prima, di individuare le molecole B, C, D, la seconda, di individuare i reagenti necessari per realizzare le trasformazioni D-E, E-F, F-G, G-H che alla fine producono cicloottatetraene H.

La sequenza di reazioni A-H è dunque la seguente:

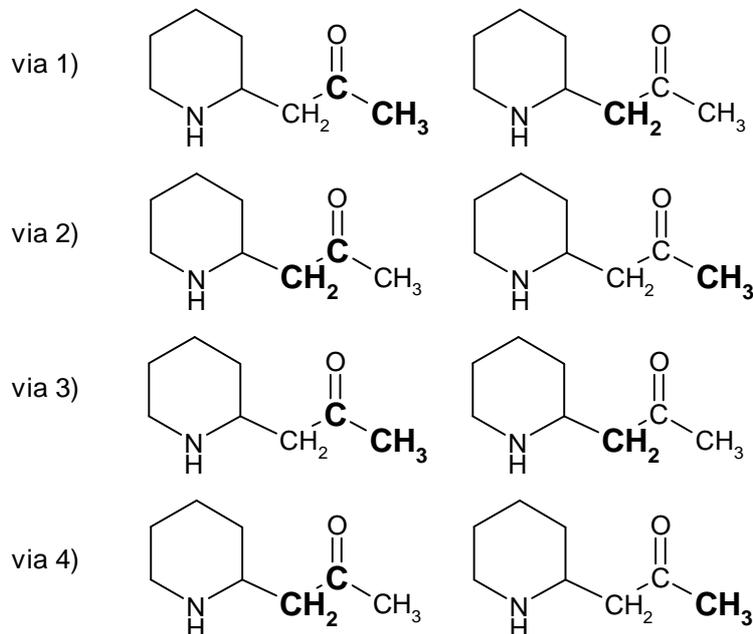


La reazione di eliminazione di Hofmann viene ripetuta 4 volte in questa sintesi, per preparare E, F e due volte per ottenere H. Interessante è anche l'addizione coniugata di Cl_2 che si somma a F nelle posizioni 1,6 per ottenere il diene coniugato G.

Nella seconda parte del problema è richiesto di individuare tra le quattro possibili, la via di biosintesi della pseudopelletierina. A tale scopo è richiesto di interpretare l'esito di due esperimenti di biosintesi con molecole opportunamente marcate con ^{13}C .

Domanda C)

Per ognuna delle 4 possibili vie di biosintesi mostro i prodotti previsti per i due esperimenti. I carboni in **grassetto** sono attesi ^{13}C nel caso che la biosintesi segua la via indicata.

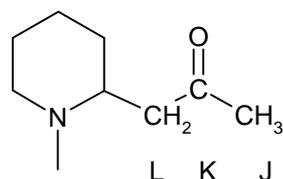


Domanda D) I prodotti attesi per le vie 1 e 3 coincidono, così pure i prodotti attesi per le vie 2 e 4.

Domanda E) col secondo esperimento si ottengono prodotti identici dalle vie 1 e 2 oppure 3 e 4.



Domanda F) Lo spettro ^{13}C NMR per i prodotti del **primo esperimento** mostra che la molecola ottenuta **possiede ^{13}C nelle posizioni K e J** e indica che questi due carboni sono vicini nella stessa molecola perché i loro due segnali sono **doppietti**. Questo dato è in accordo con la via 1 e la via 3. (Con la via 2 e 4 avremmo avuto due doppietti per L e K).



Inoltre i prodotti del **secondo esperimento** producono per tutti e tre i carboni doppietti di doppietti, questo indica che tutti e tre i carboni sono ^{13}C . Questo è in accordo con la via 1 e la via 2. Dal confronto dei dati emerge che la biosintesi della pelletierina segue la **via 1**.

Soluzione proposta in via preliminare da
 prof. Mauro Tonellato
 ITIS Natta di Padova