

„Aktuelle Aspekte der Organischen Chemie“

Pericyclische Reaktionen

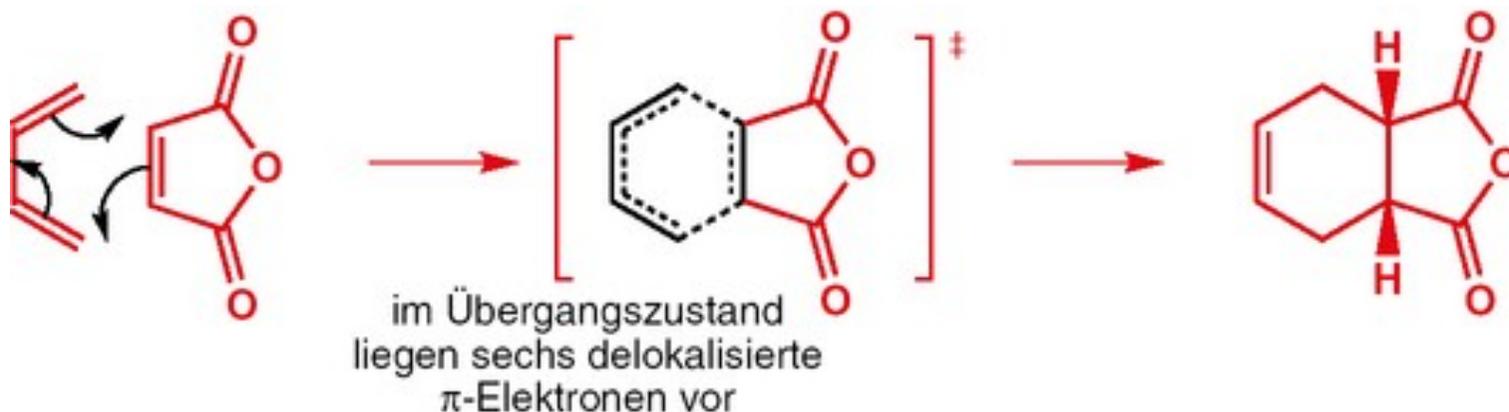
JProf. Dr. Ivana Fleischer

Inhalt:

1. Allgemein
2. Cycloadditionen
3. Elektrocyclische Reaktionen
4. Sigmatrope Umlagerungen

Reaktionen, die **konzentriert** über einen cyclischen Übergangszustand ablaufen und bei denen eine **kontinuierliche Umordnung von Elektronen** stattfindet

Beispiel:

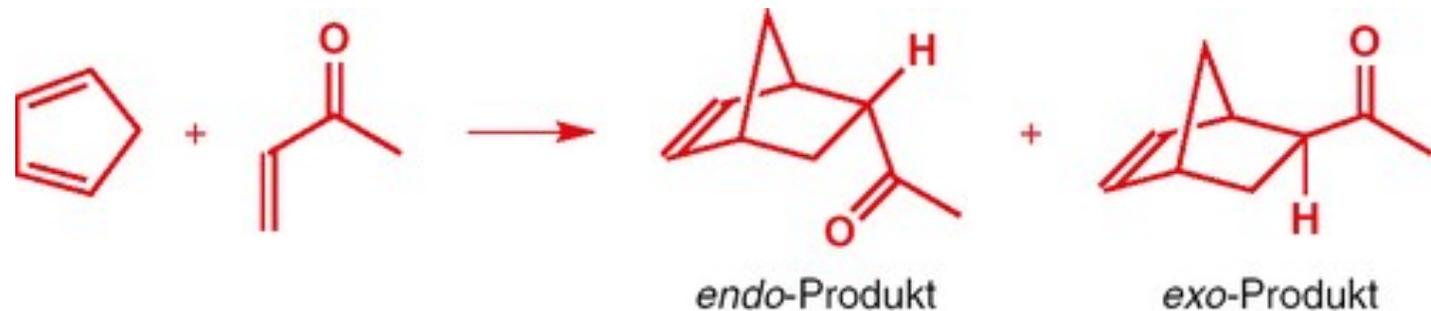


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

Achtung: nicht jede konzertierte Reaktion ist eine pericyclische Reaktion. Beispiel?

- wenigstens ein Reaktand hat ein π -Elektronensystem
- σ -Bindungen werden gebildet (oder gebrochen) auf Kosten von π -Bindungen
- Zahl der beteiligten Elektronen ist entscheidend
- **stereospezifisch** (aus einem stereochemisch definierten Edukt bildet sich nur eins von mehreren möglichen Stereoisomeren)
- die Reaktionen können entweder **thermisch** oder **photochemisch** ablaufen

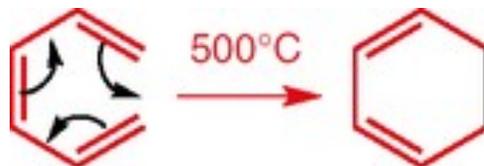
Stereospezifisch
(Endo-Regel):



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

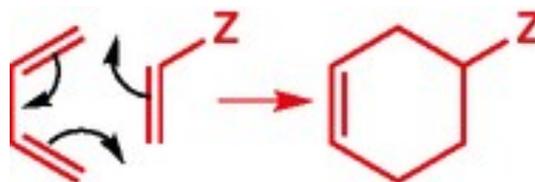
Beispiele für perizyklische Reaktionen waren lange bekannt, aber der Ablauf war lange Zeit unverstanden (sogenannte no-mechanism reactions). Eine allgemeine Erklärung gelang 1965 Woodward und Hoffmann

1) Elektrozyklische Reaktionen



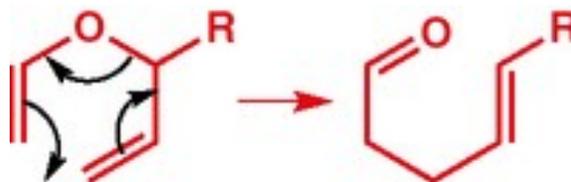
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

2) Cycloadditionen



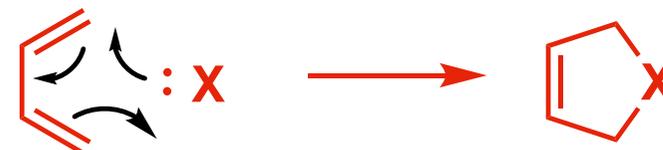
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

3) Sigmatrope Umlagerungen

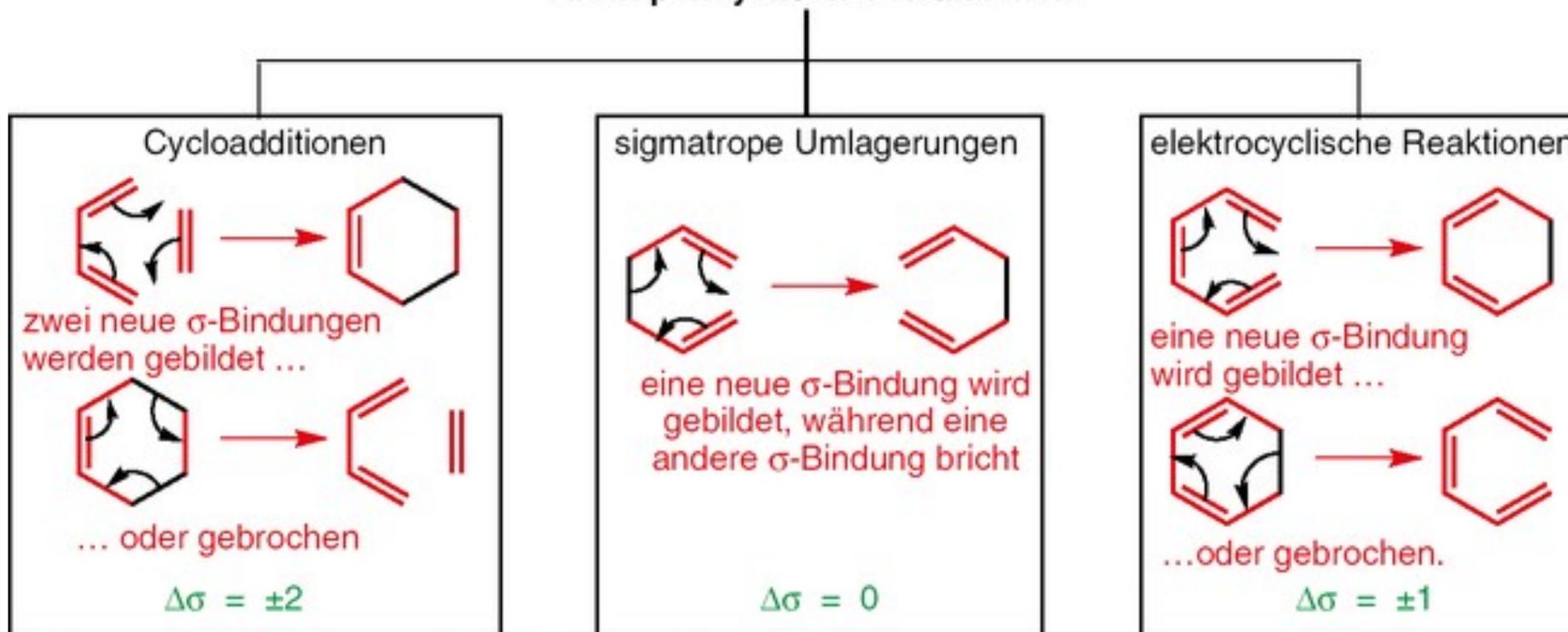


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

4) Cheletrope Reaktionen



Arten pericyclischer Reaktionen

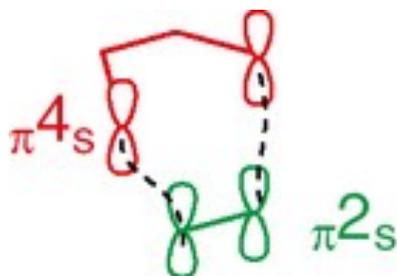


$\Delta\sigma$ ist die Änderung der Anzahl der σ -Bindungen

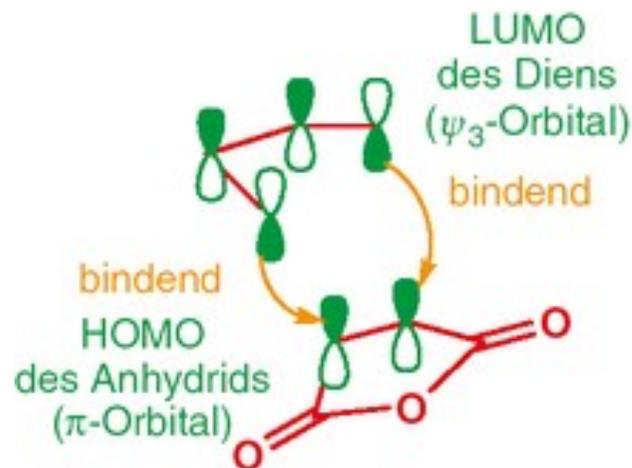
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- Perizyklische Reaktionen verfolgen genauen Regeln
- Allen Erklärungsmodellen ist eins gemeinsam: der Übergangszustand muss einer Anordnung der beteiligten Orbitale entsprechen, bei der bindende Wechselwirkungen zwischen den Reaktionspartnern während des gesamten Reaktionsverlaufs erhalten bleiben: **Orbitalwechselwirkungen bestimmen den Verlauf**
- Man unterscheidet zwischen **erlaubten** und **verbotenen** Reaktionen
- Verboten = die Reaktion hat eine höhere Aktivierungsenergie
- Neben qualitativen Vorhersagen (erlaubt vs. verboten) erlauben die Modelle teilweise auch die Vorhersage der Regio- und Stereoselektivität

1. **Erhalt der Orbitalsymmetrie:** Woodward-Hoffmann Regeln (*Angew. Chem.* **1969**, 81, 797): eine Reaktion ist dann erlaubt, wenn sich alle Orbitale der Edukte ohne Symmetrie-bedingte Energiebarriere in die entsprechenden Symmetrie-gleichen Orbitale der Produkte überführen lassen



2. **Grenzorbitalmodelle** (*frontier molecular orbitals* = FMO; K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 57): Wechselwirkungen zwischen den Grenzorbitalen HOMO (highest occupied molecular orbital) und LUMO (lowest occupied molecular orbital) bestimmen den Reaktionsverlauf

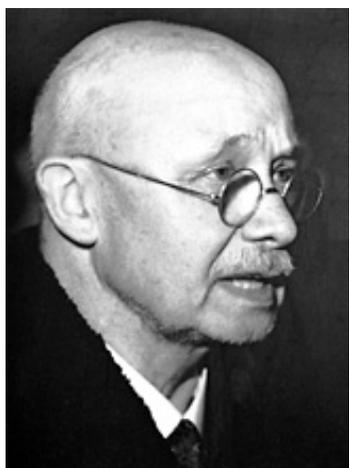


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

3. **Theorie des aromatischen Übergangszustands** (H. E. Zimmermann, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 272; M. J. S. Dewar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, 10, 761)

2. Cycloadditionen

2.1. Diels-Alder Reaktion

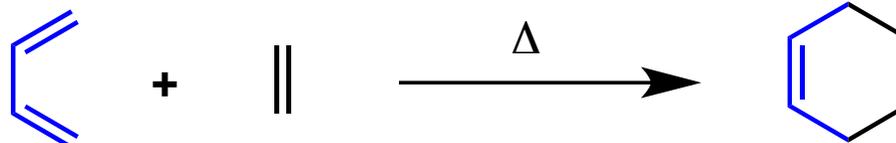


Otto Diels

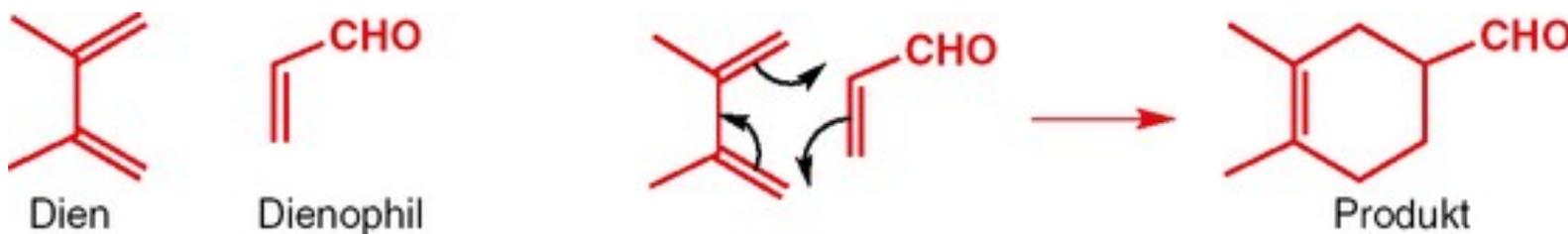


Kurt Alder

From www.nobelprize.org



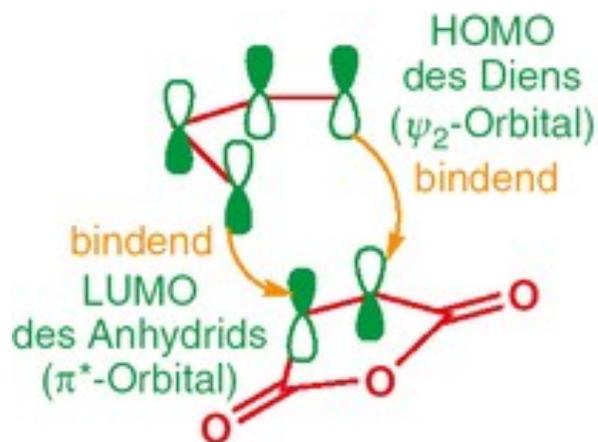
Nobelpreis 1950



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

FMO Modell:

Mögliche Interaktionen der Grenzorbitale:



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

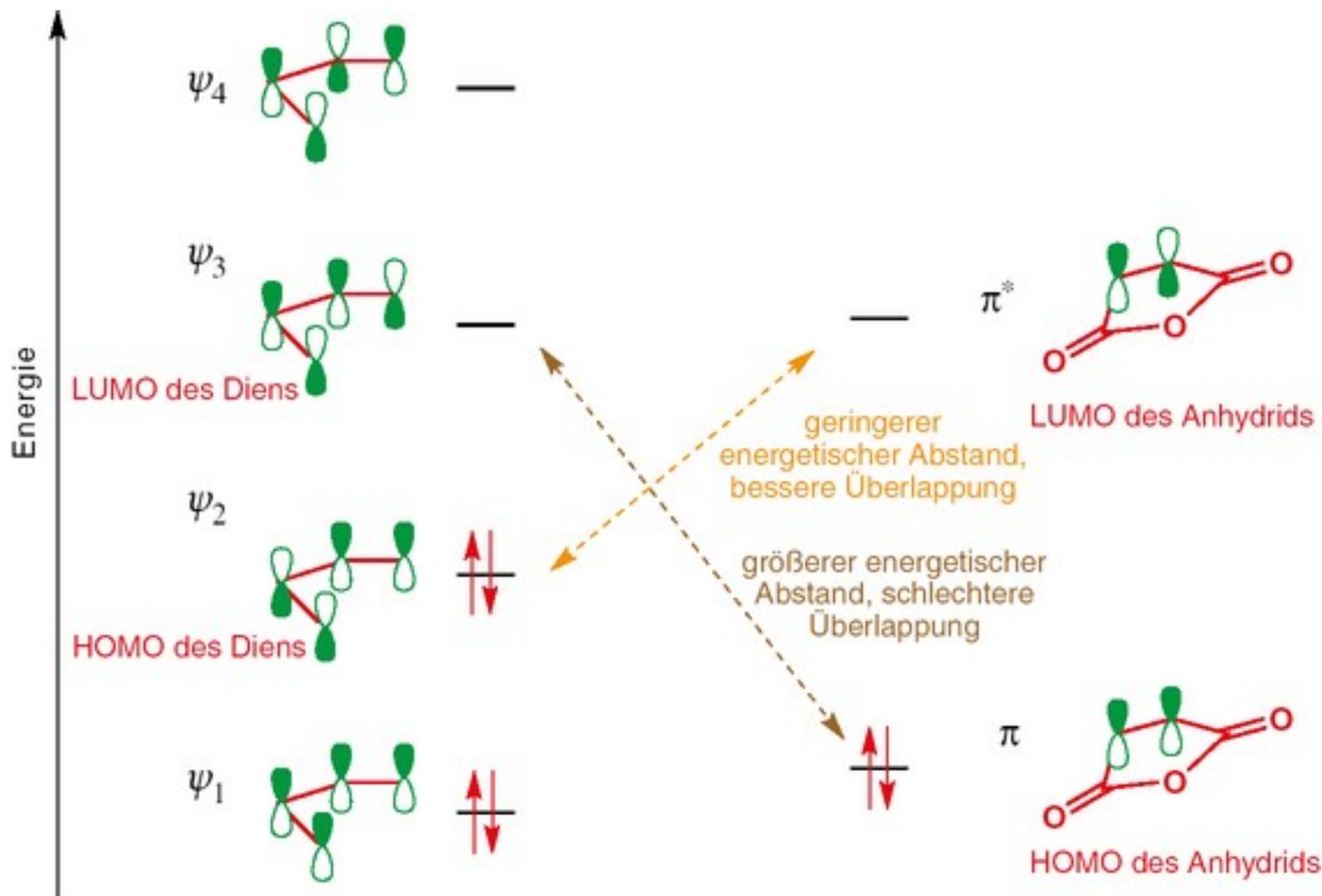


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

2. Cycloadditionen

2.1. Diels-Alder Reaktion

FMO Modell:



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

Woodward-Hoffmann Regeln:

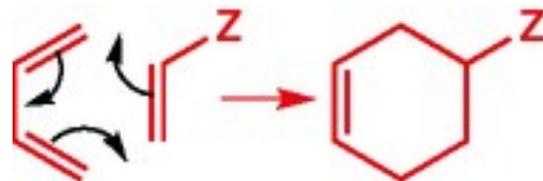
- Die Gesamtzahl der $(4q+2)_s$ und $(4r)_a$ Komponenten einer thermalen perizyklischen Reaktion muss ungerade sein
- In anderen Worten: (die Anzahl der suprafacialen Komponenten mit 2, 6, 10 Elektronen) + (die Anzahl der antarafacialen Komponenten mit 0, 4, 8 Elektronen) = eine ungerade Zahl
- $_s$ = suprafacial: Neue Bindung entsteht oder eine Bindung ändert sich auf dem gleichen Orbitallappen eines p-Orbitals, auf derselben Seite eines konjugierten π -Systems oder auf demselben Molekülorbital einer C-C- bzw. C-H- σ -Bindung
- $_a$ = antarafacial: das Gegenteil

2. Cycloadditionen

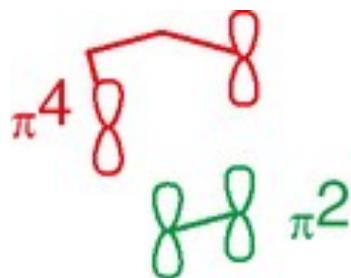
2.1. Diels-Alder Reaktion

Woodward-Hoffmann Regeln:

- Vorgehen:

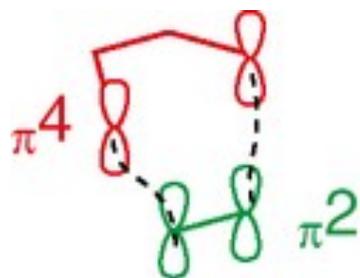


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



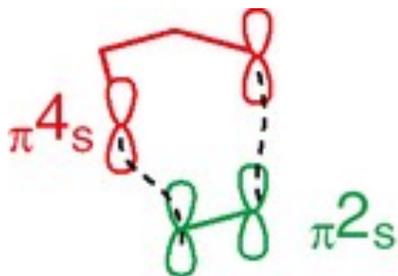
Komponente aussuchen und die an der Bindungsbildung beteiligten Orbitale zeichnen. Kein HOMO/LUMO

Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



Komponente verbinden, wo neue Bindungen entstehen

Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

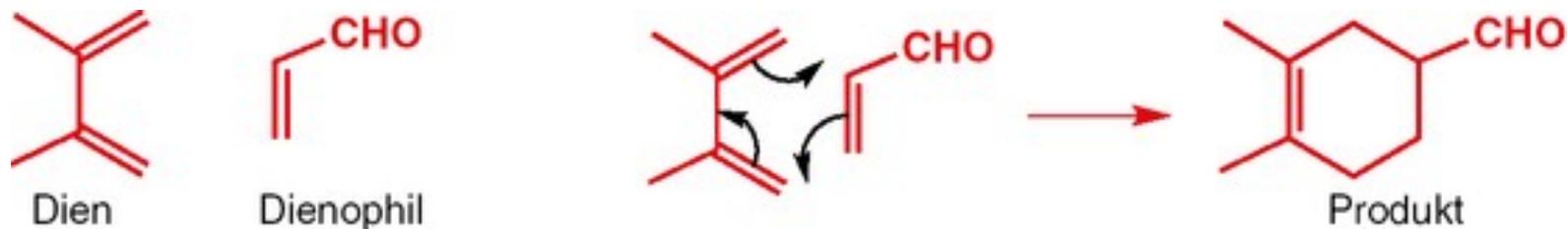


Komponente mit „s“ oder „a“ markieren, dann Anzahl an $(4q+2)_s$ und $(4r)_a$ Komponenten zählen.

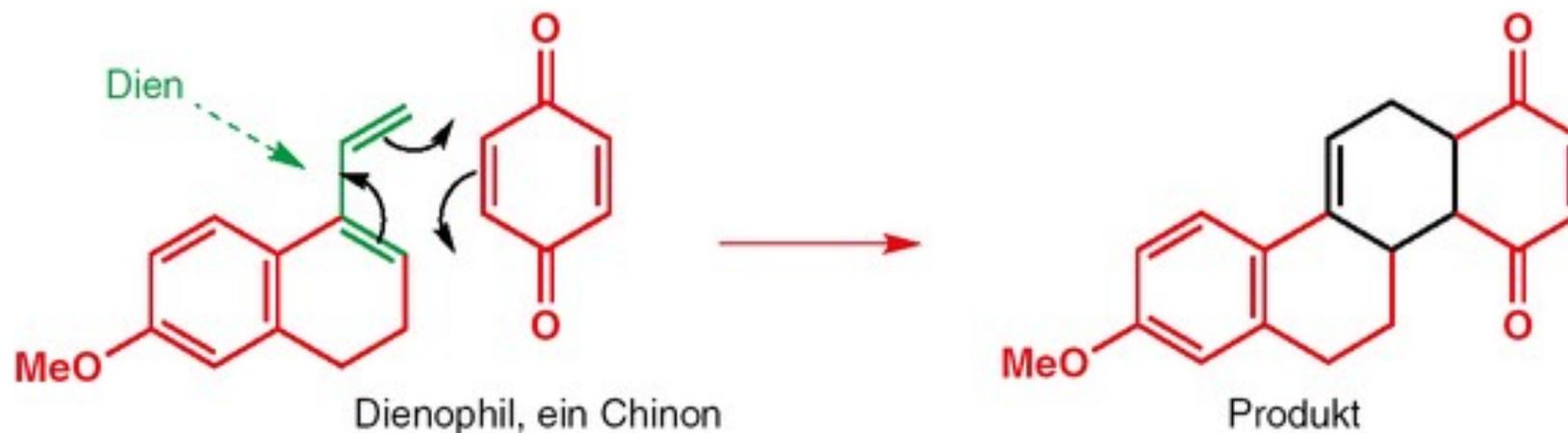
Hier: ein $(4q+2)_s$ und keine $(4r)_a$ Komponente = Gesamt 1 → **erlaubt**

Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

Substrate:

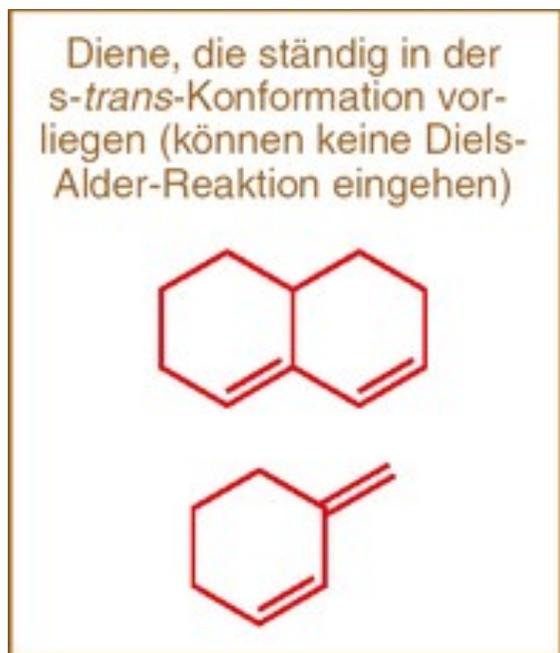
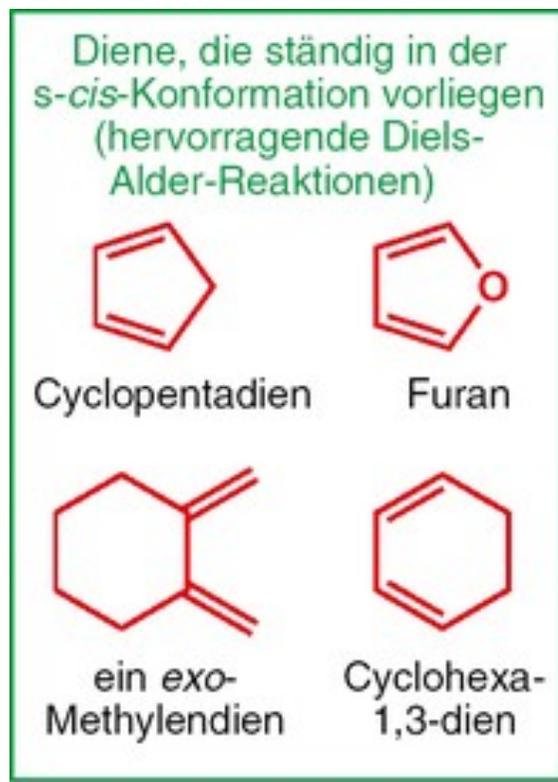


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

Substrate: Diene



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- besser: elektronreich
- *s-cis* Konformation

Substrate: Diene

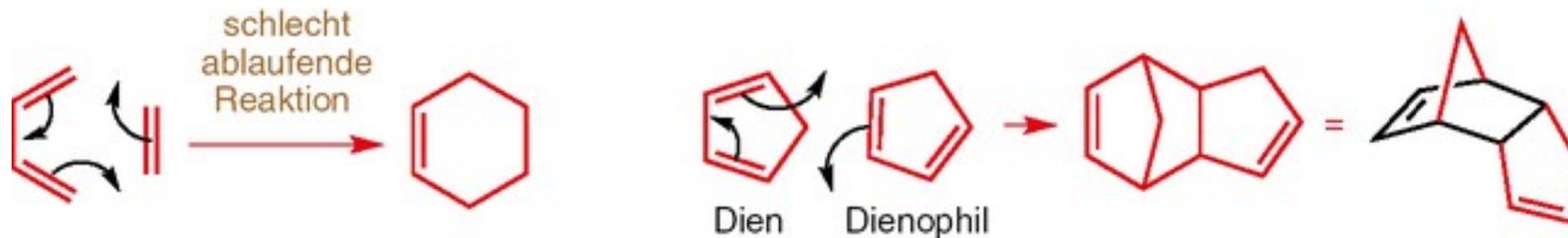


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

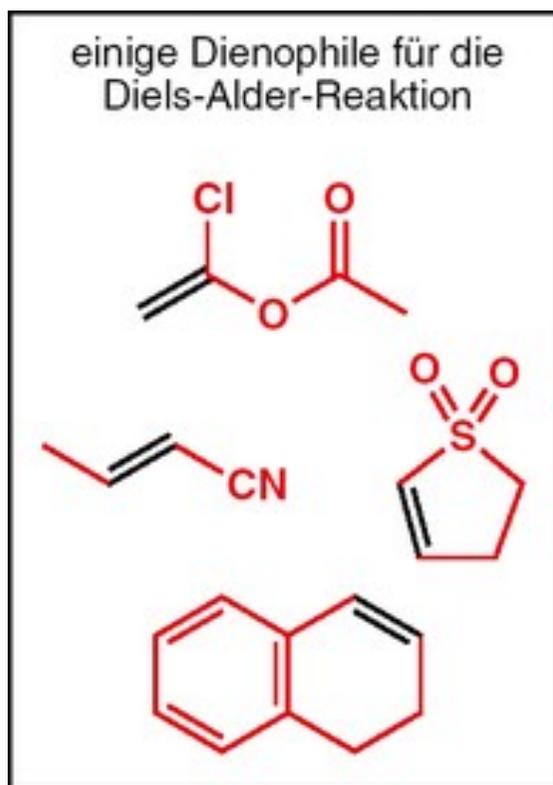
2. Cycloadditionen

2.1. Diels-Alder Reaktion

Substrate: Dienophile

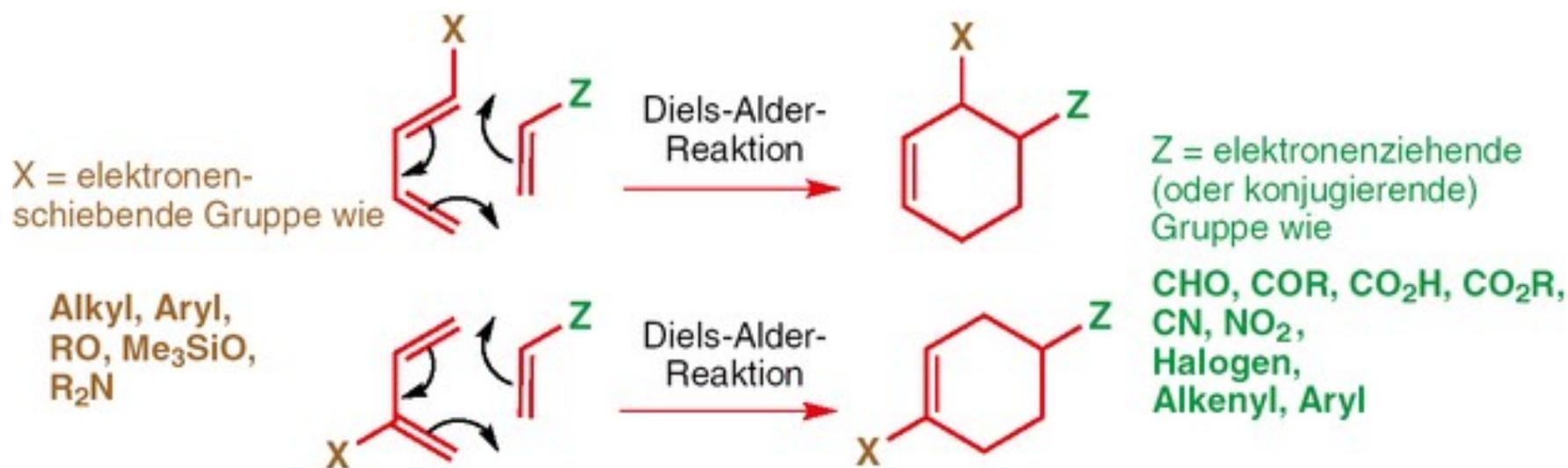


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

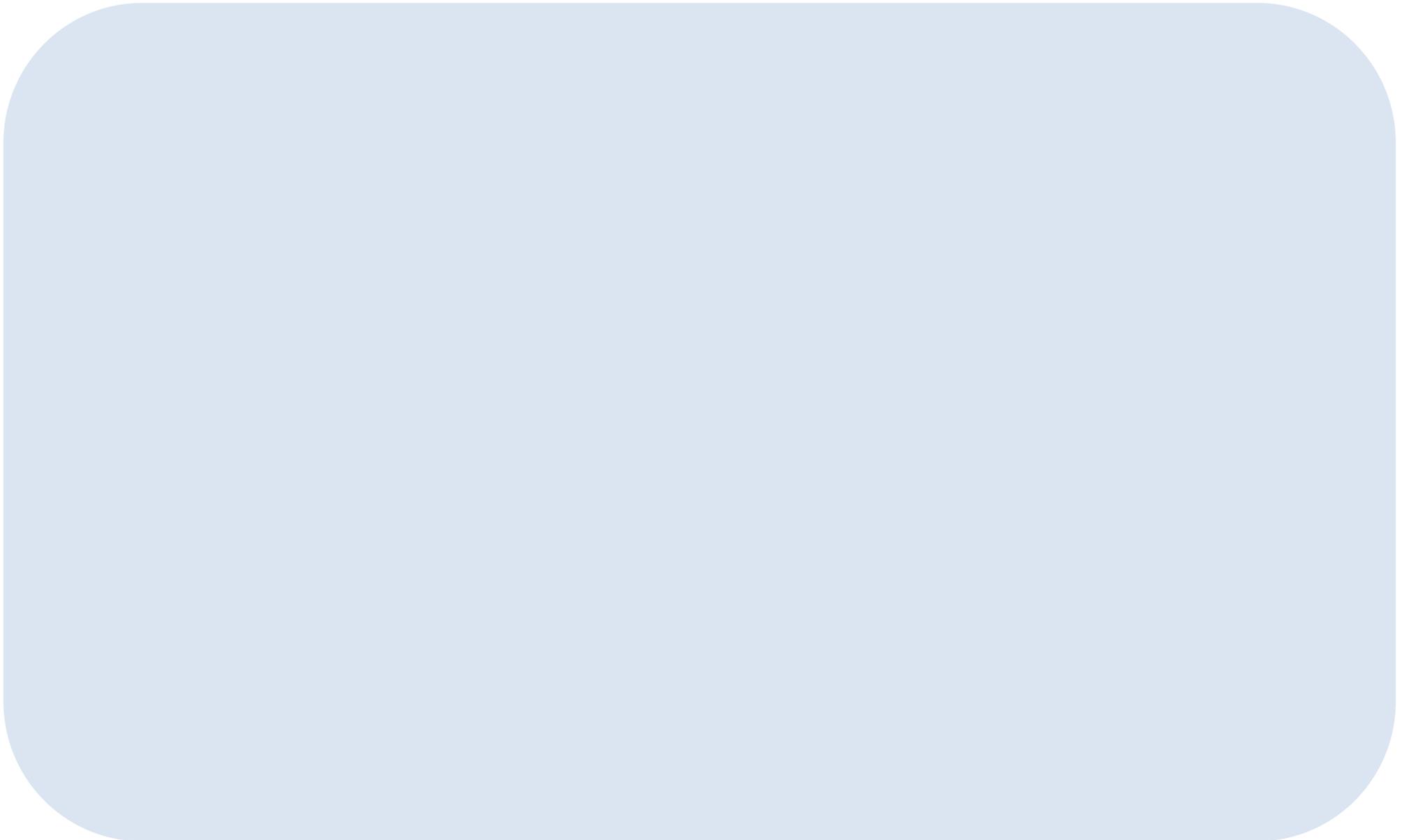
Regioselektivität:



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- „ortho, para-Regel“

Regioselektivität: Erklärung

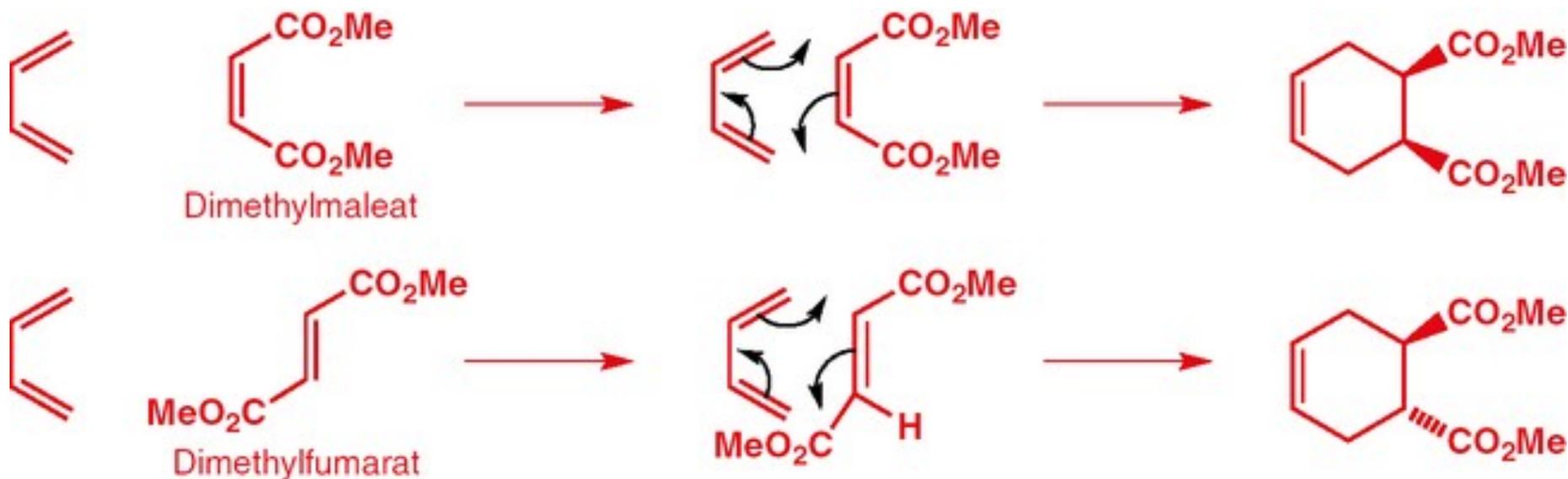


2. Cycloadditionen

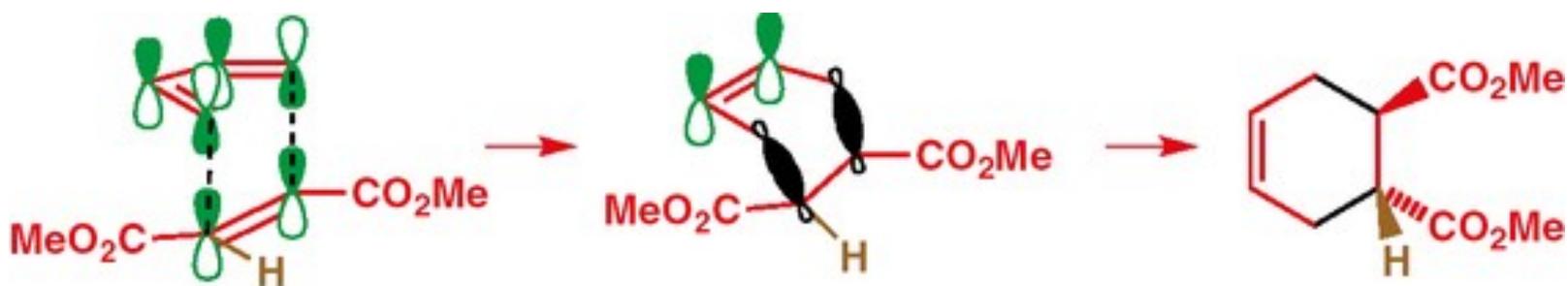
2.1. Diels-Alder Reaktion

Stereoselektivität: stereospezifische Reaktion

- Einfluß des Dienophils



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



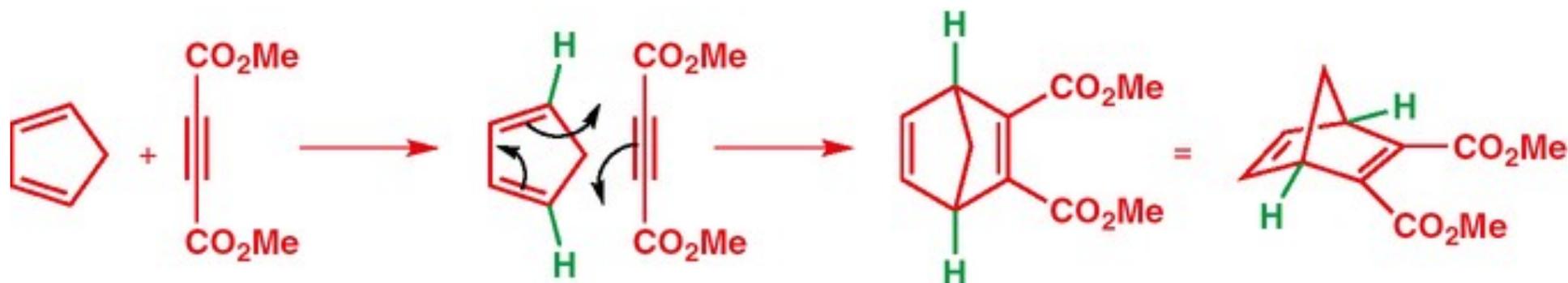
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

2. Cycloadditionen

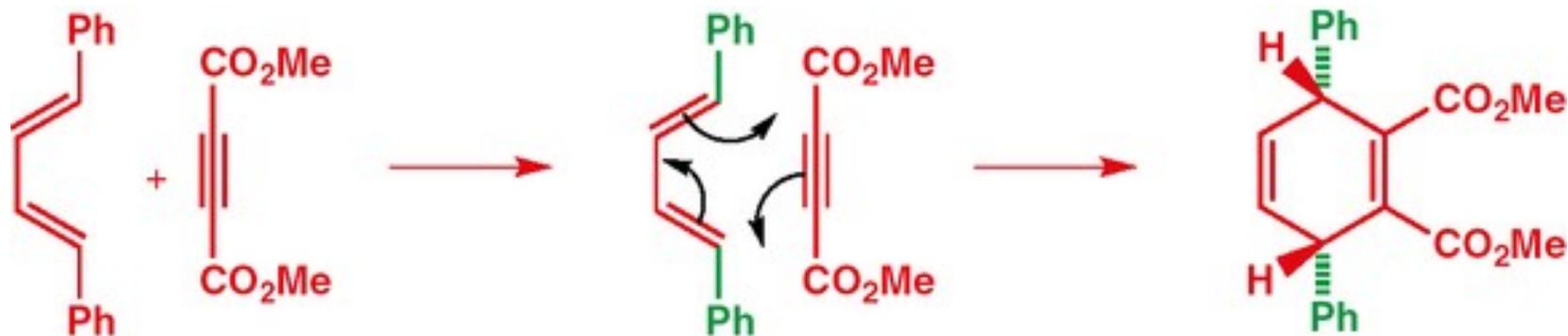
2.1. Diels-Alder Reaktion

Stereoselektivität: stereospezifische Reaktion

- Einfluß des Diens



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



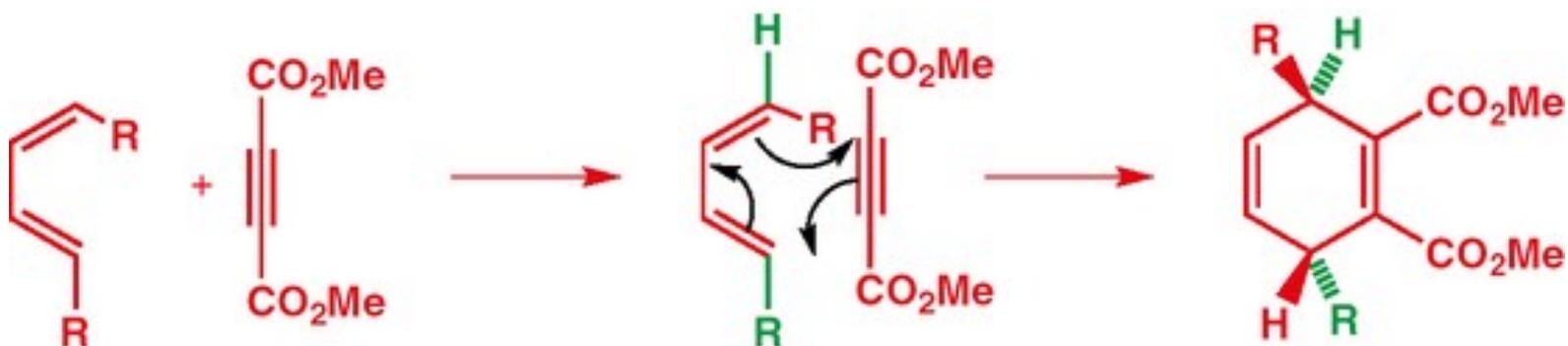
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

2. Cycloadditionen

2.1. Diels-Alder Reaktion

Stereoselektivität: stereospezifische Reaktion

- Einfluß des Diens



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



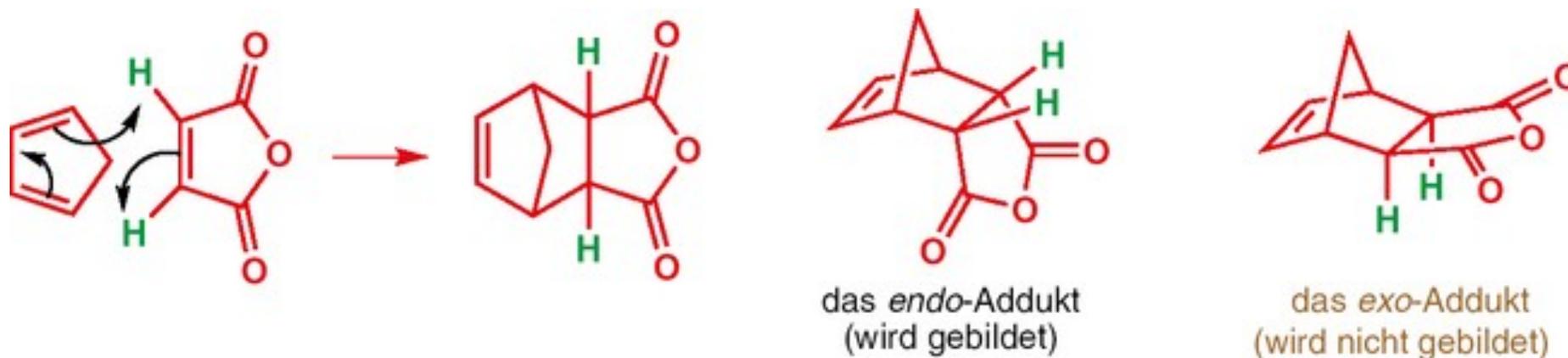
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

2. Cycloadditionen

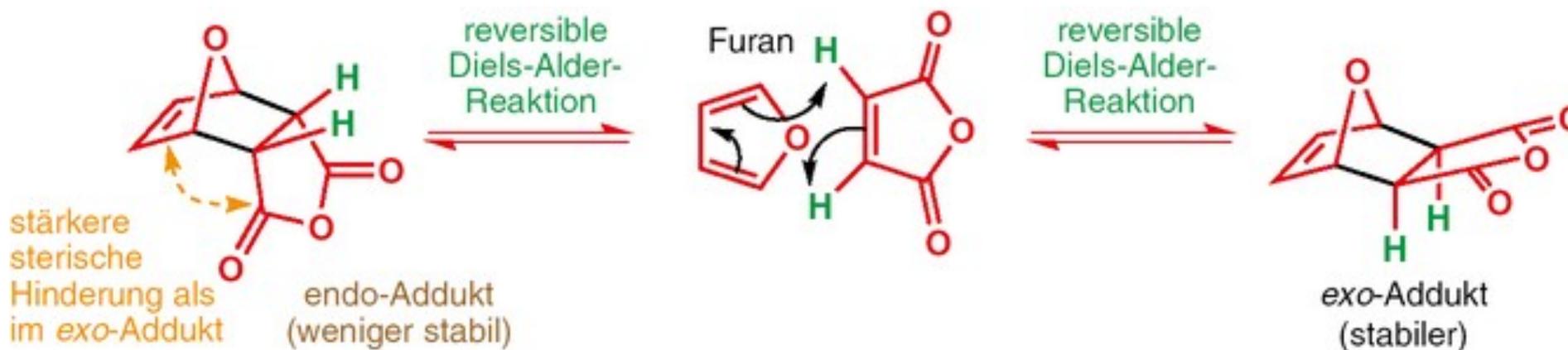
2.1. Diels-Alder Reaktion

Stereoselektivität: stereospezifische Reaktion

- Einfluß von beiden = *endo*-Regel



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



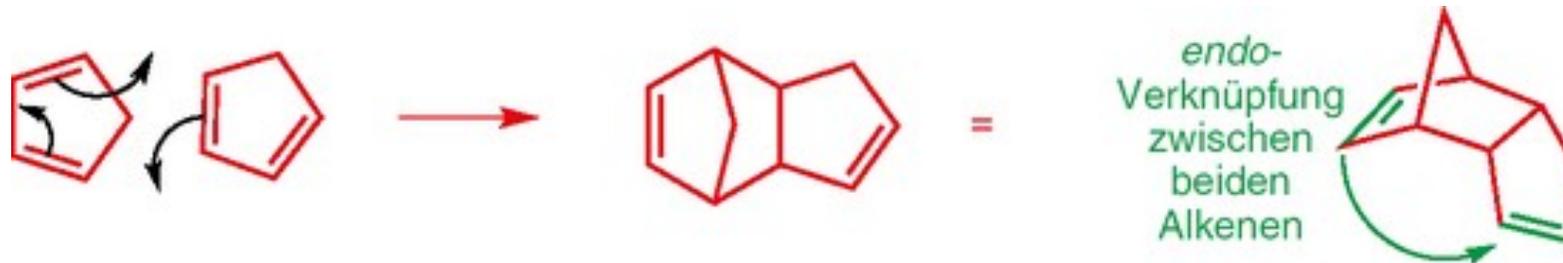
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

2. Cycloadditionen

2.1. Diels-Alder Reaktion

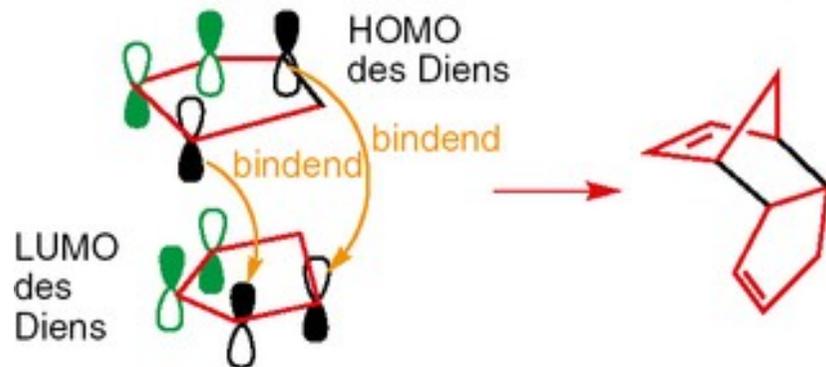
Stereoselektivität: stereospezifische Reaktion

- Einfluß von beiden = *endo*-Regel



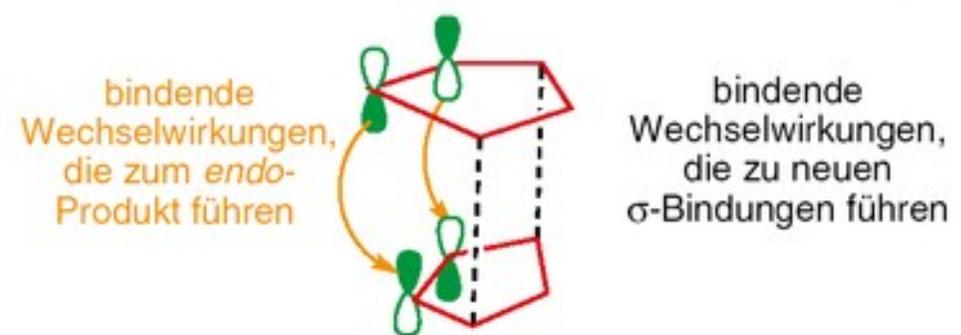
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

Orbitalwechselwirkungen, die zu neuen Bindungen führen



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

Orbitalwechselwirkungen, die das *endo*-Produkt begünstigen

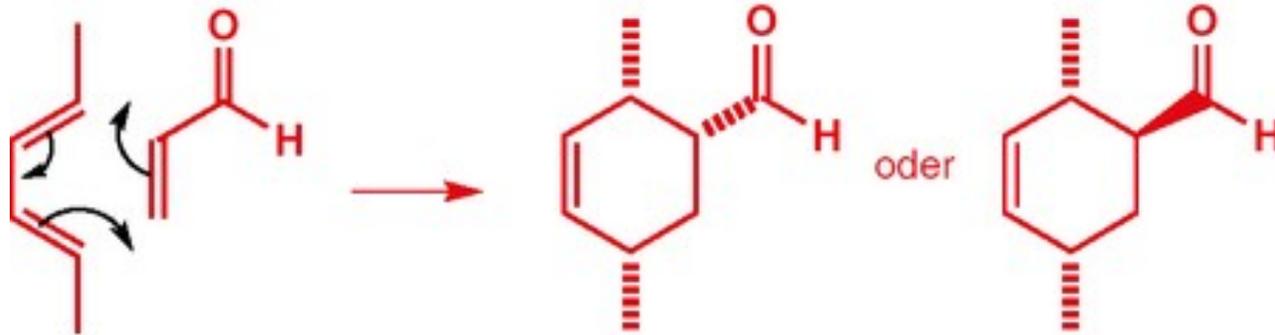


2. Cycloadditionen

2.1. Diels-Alder Reaktion

Stereoselektivität: stereospezifische Reaktion

- Einfluß von beiden = *endo*-Regel

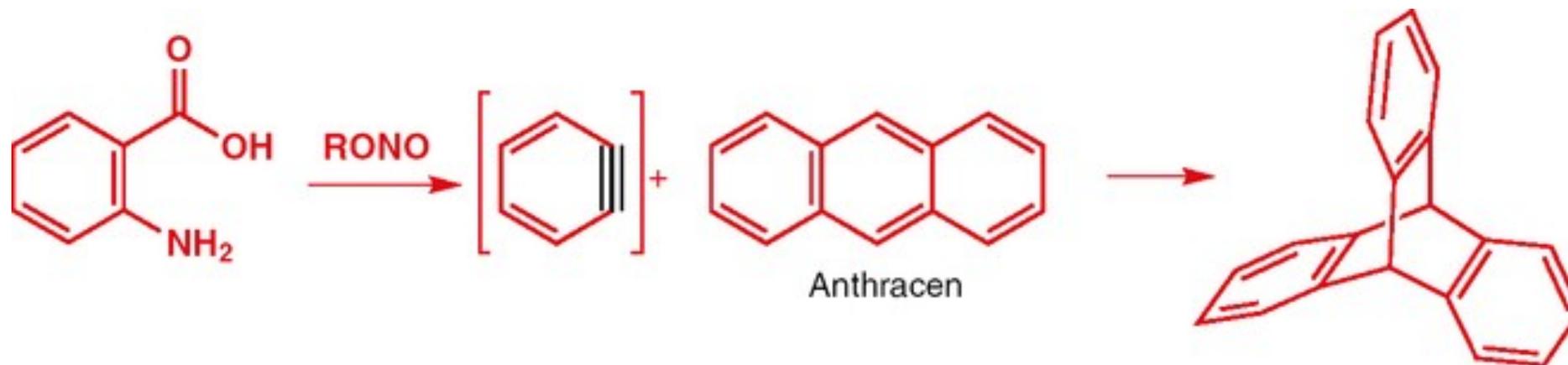


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

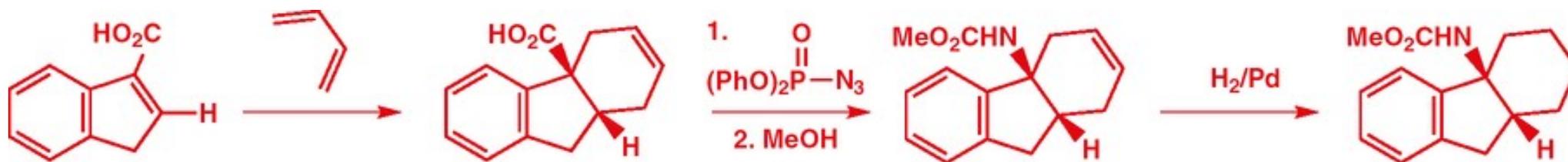
2. Cycloadditionen

2.1. Diels-Alder Reaktion

Beispiele:



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

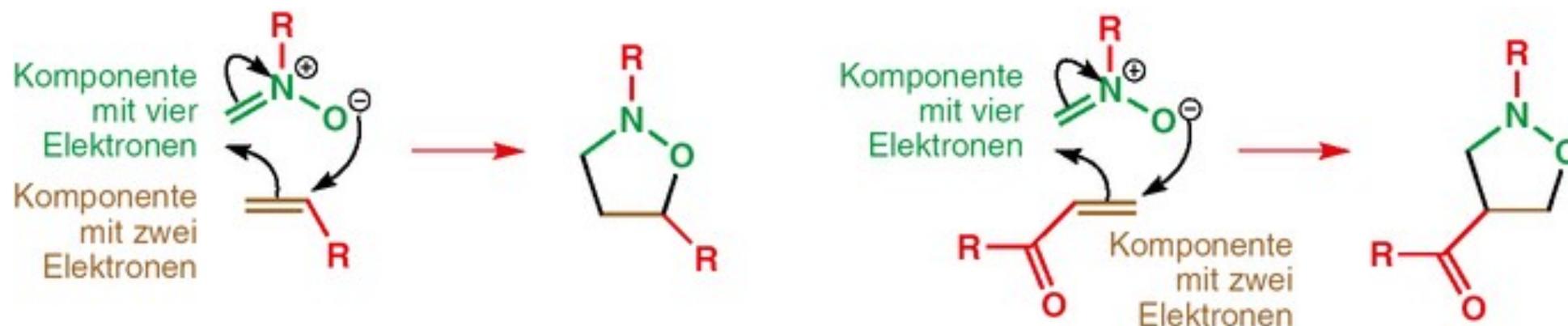


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

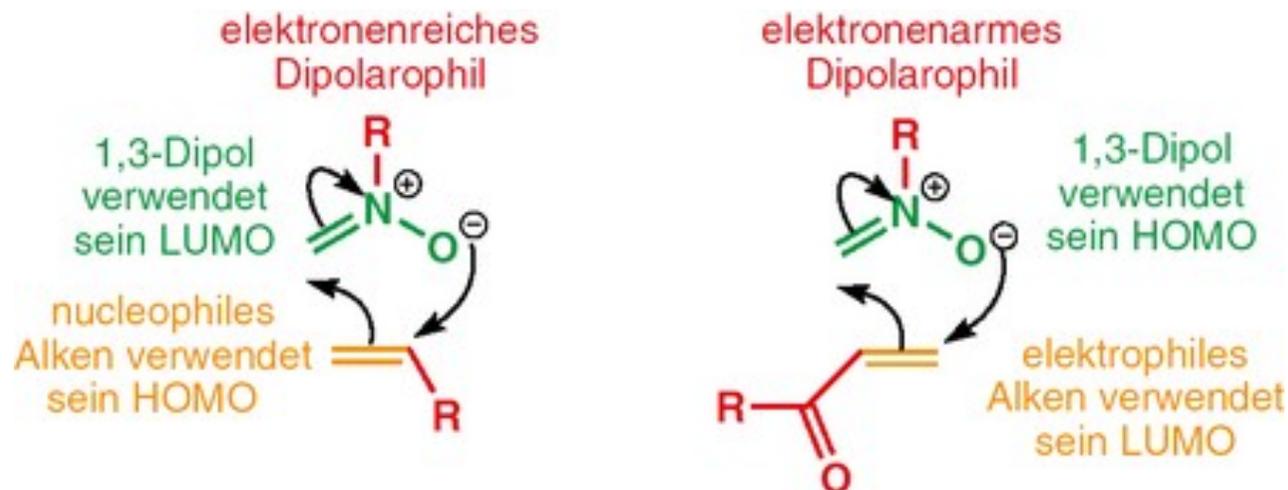
2. Cycloadditionen

2.2. Dipolare Cycloaddition

Zusammenfassung (mehr Info Heterocyclenvorlesung):



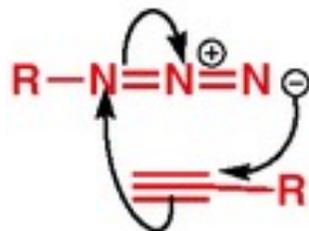
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

Zusammenfassung (mehr Info Heterocyclenvorlesung):

Cycloaddition eines Azids
und eines Alkyls



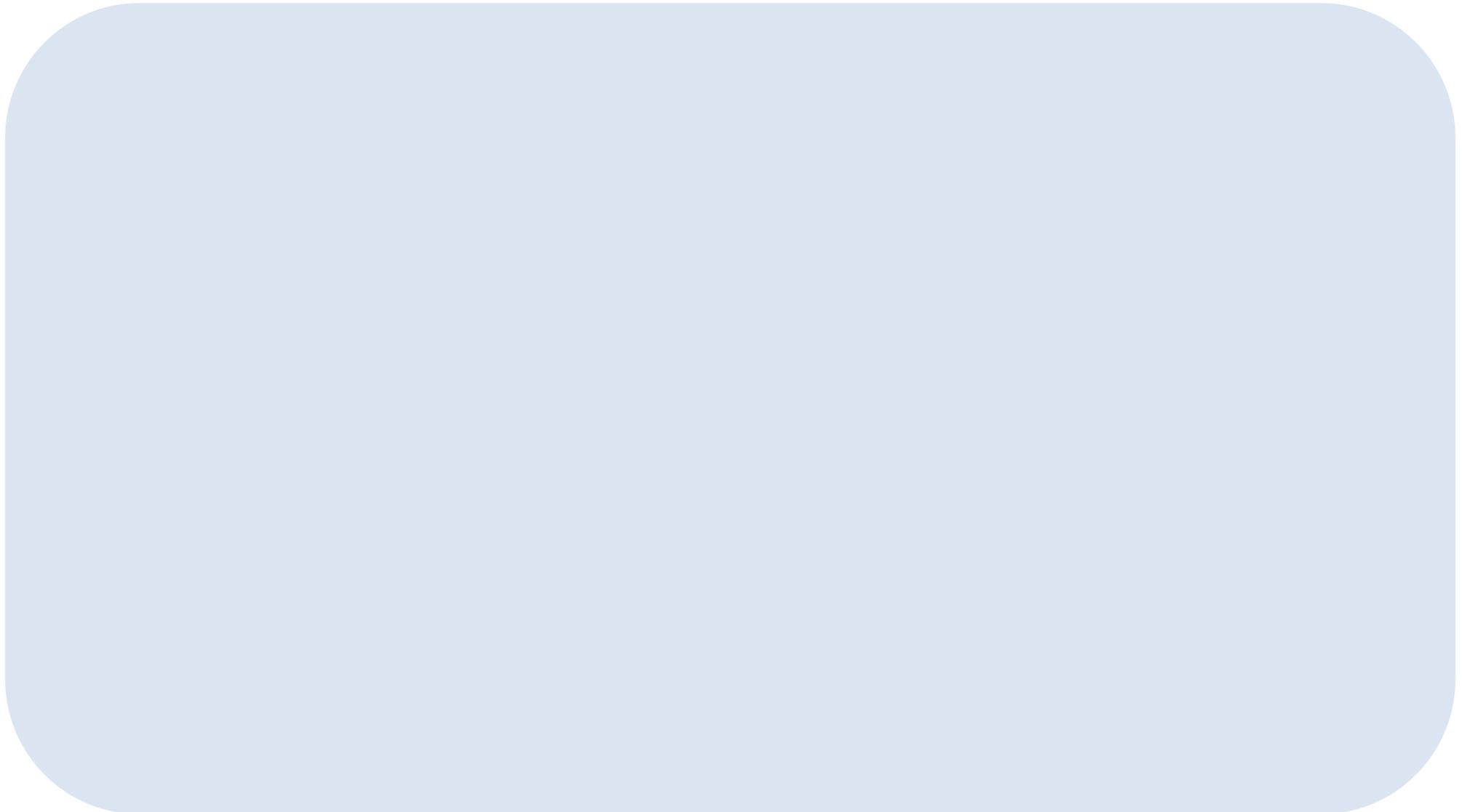
Click-Reaktion



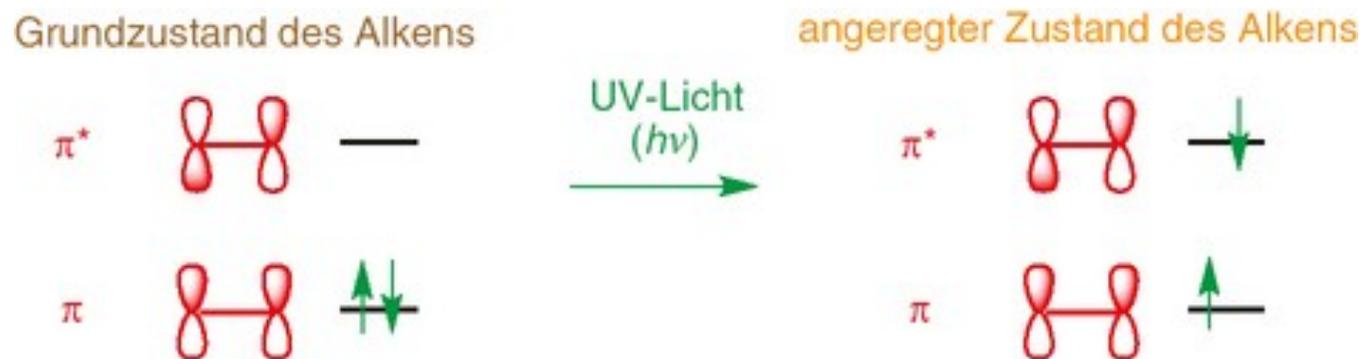
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

a) Photochemische Reaktion:

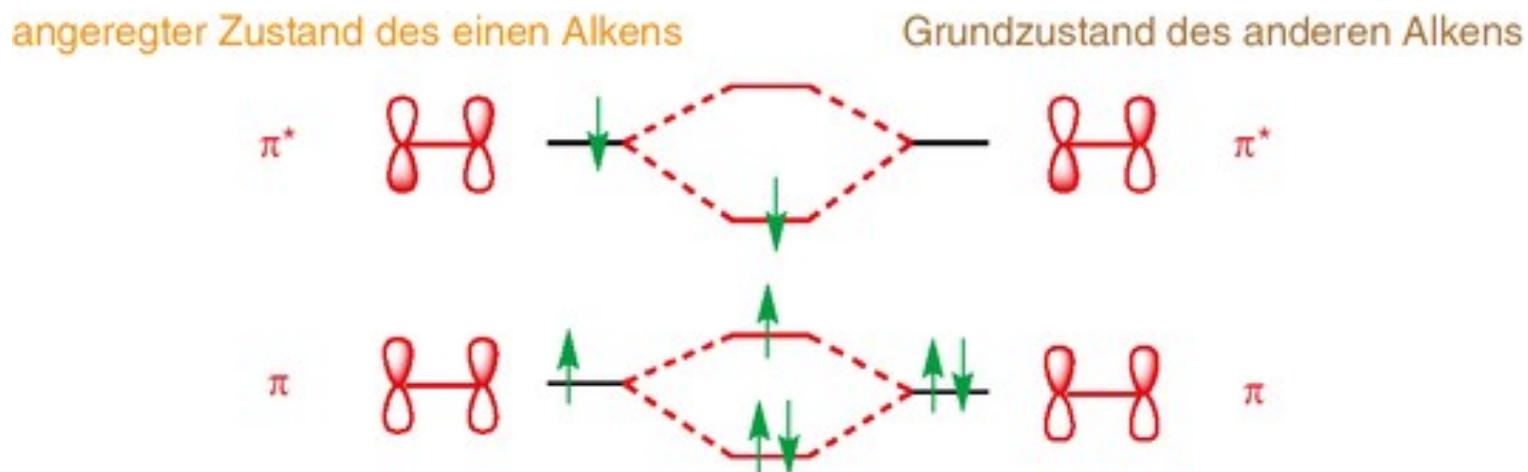
- FMO und Woodward-Hoffmann Analyse?



a) Photochemische Reaktion:



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

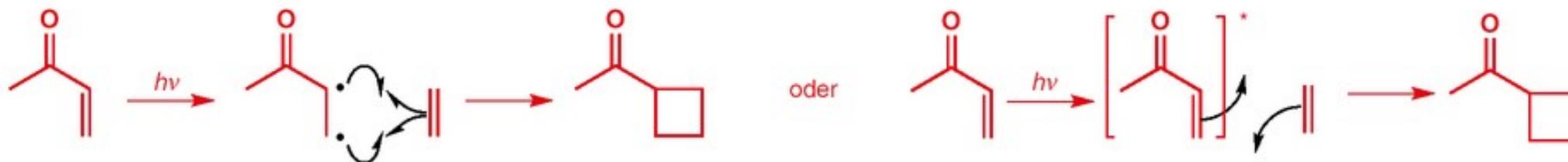


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

a) Photochemische Reaktion:

- mögliche Darstellung:

photochemische [2+2]-Cycloaddition: zwei Wege zur Darstellung des Mechanismus



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

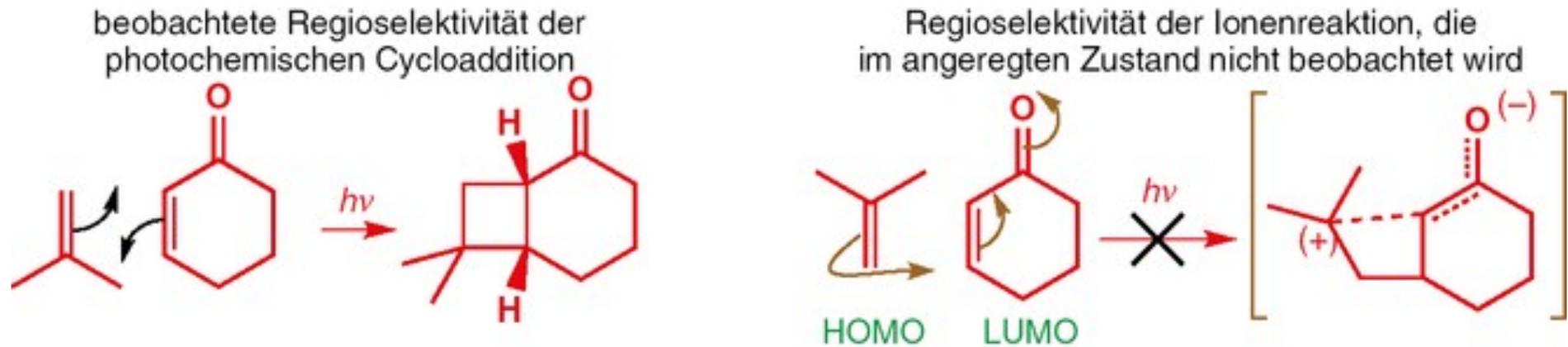
- retro-Reaktion ist nicht möglich, weil keine Photoanregung stattfinden kann (keine energetisch günstige Orbitale vorhanden)

2. Cycloadditionen

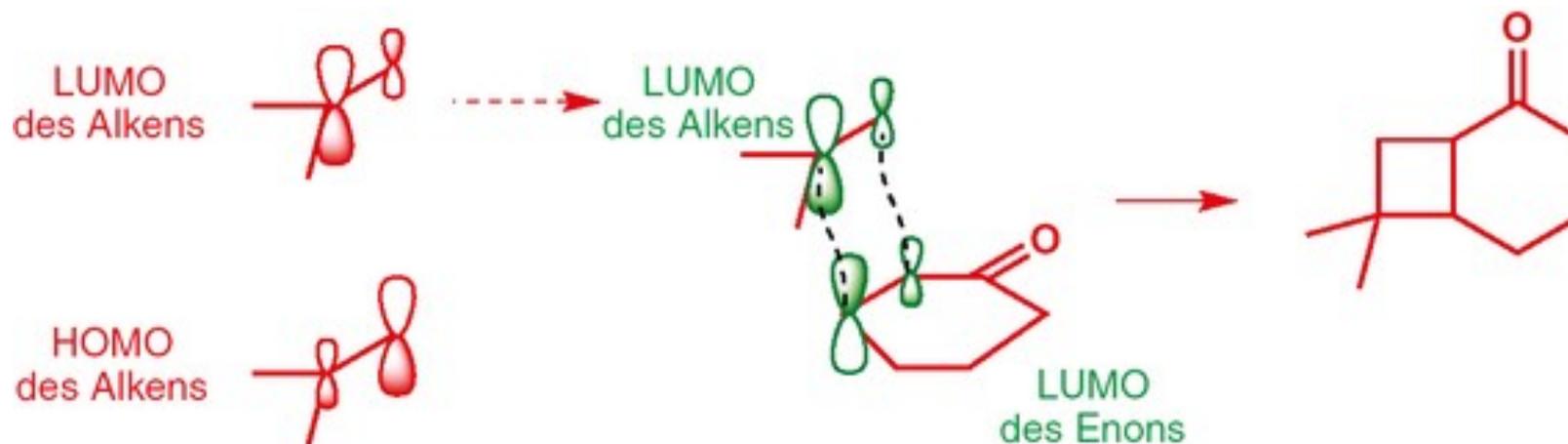
2.3. [2+2] Cycloaddition

a) Photochemische Reaktion:

- Regioselektivität:

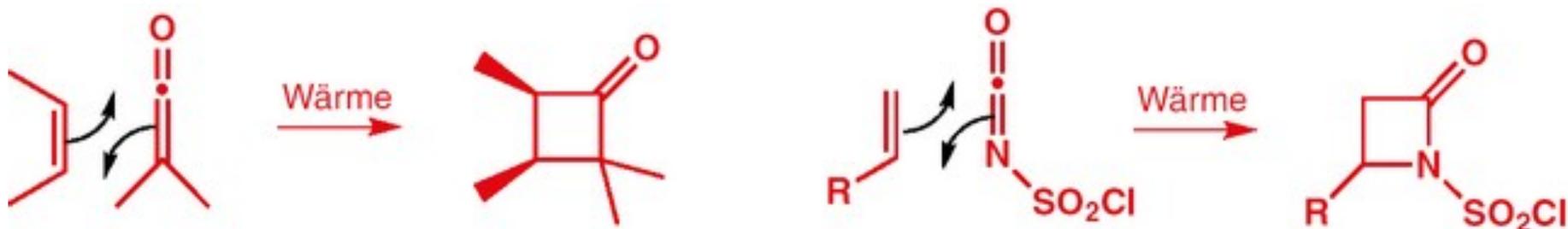


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



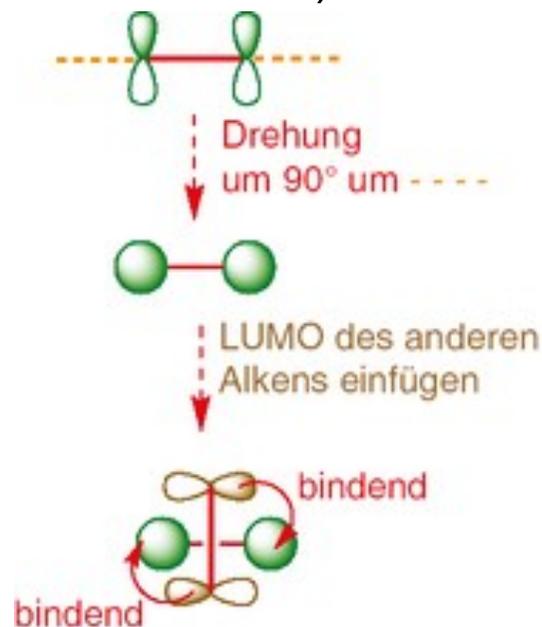
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

b) Thermische Reaktion:



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

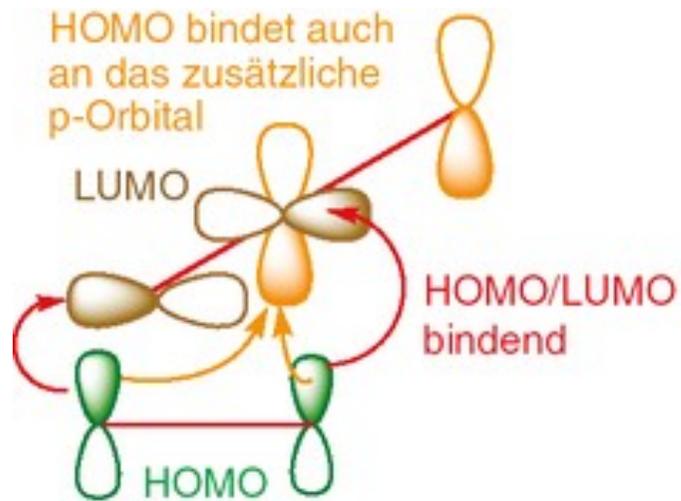
- in manchen Fällen (zB Keten + Imin) kein konzentrierter Mechanismus
- andere Erklärung:



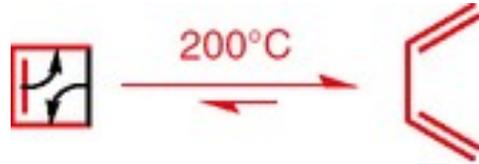
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

b) Thermische Reaktion:

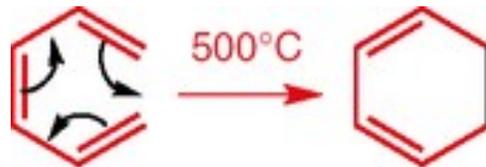
- in manchen Fällen (zB Keten + Imin) kein konzentrierter Mechanismus
- andere Erklärung:



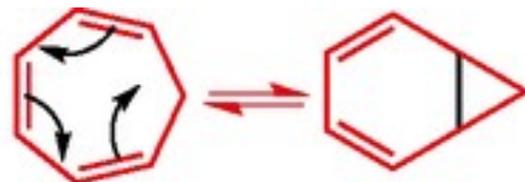
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

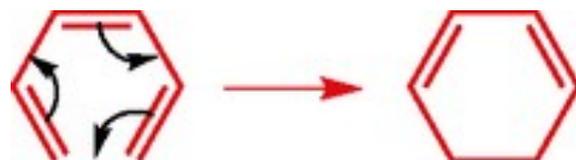


Cycloheptatrien Norcaradien

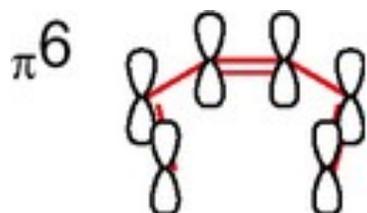
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- alle elektrocyclische Reaktionen sind photochemisch und thermisch erlaubt!
- bessere Erklärung mit Woodward-Hoffmann Regeln (nur 1 MO involviert)

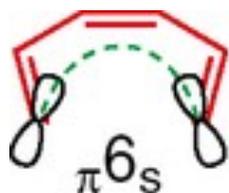
- Analyse 1:



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



eine $(4q+2)_s$ und keine $(4r)_a$ Komponente = Gesamt 1 → **thermisch erlaubt**

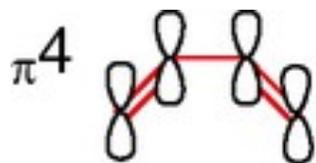
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- alle elektrocyclische Reaktionen sind photochemisch und thermisch erlaubt!
- bessere Erklärung mit Woodward-Hoffmann Regeln (nur 1 MO involviert)

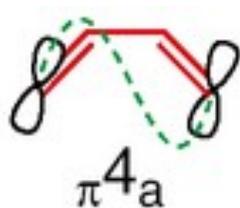
• Analyse 2:



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



keine $(4q+2)_s$ und eine $(4r)_a$ Komponente = Gesamt 1 → **thermisch erlaubt**

Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

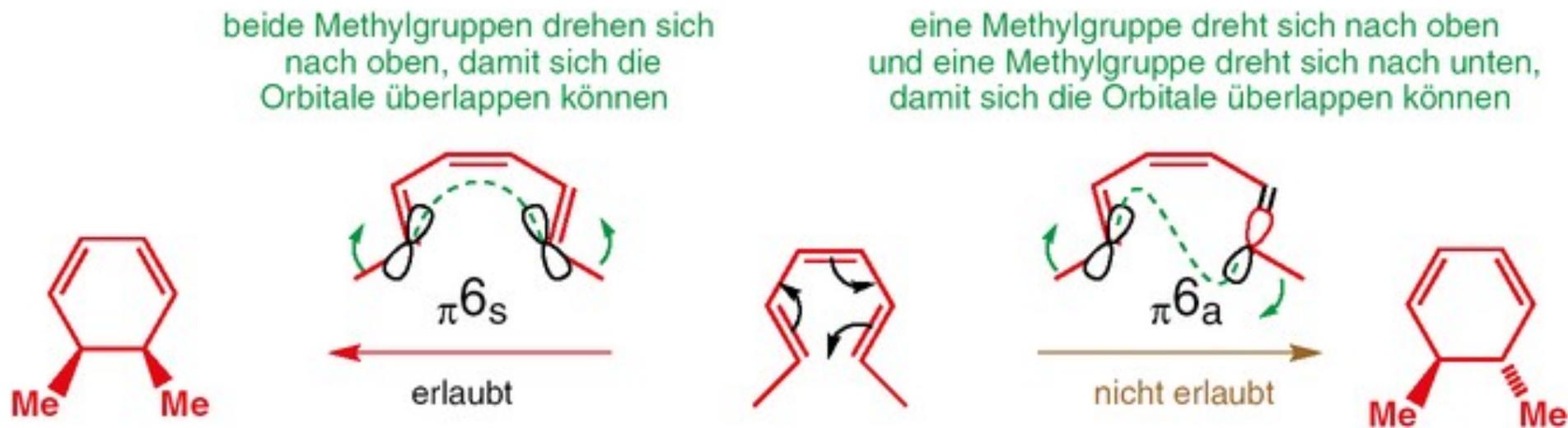
3. Elektrocyclische Reaktionen

3.1. Regeln



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- Stereochemie:



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

disrotatorisch

konrotatorisch

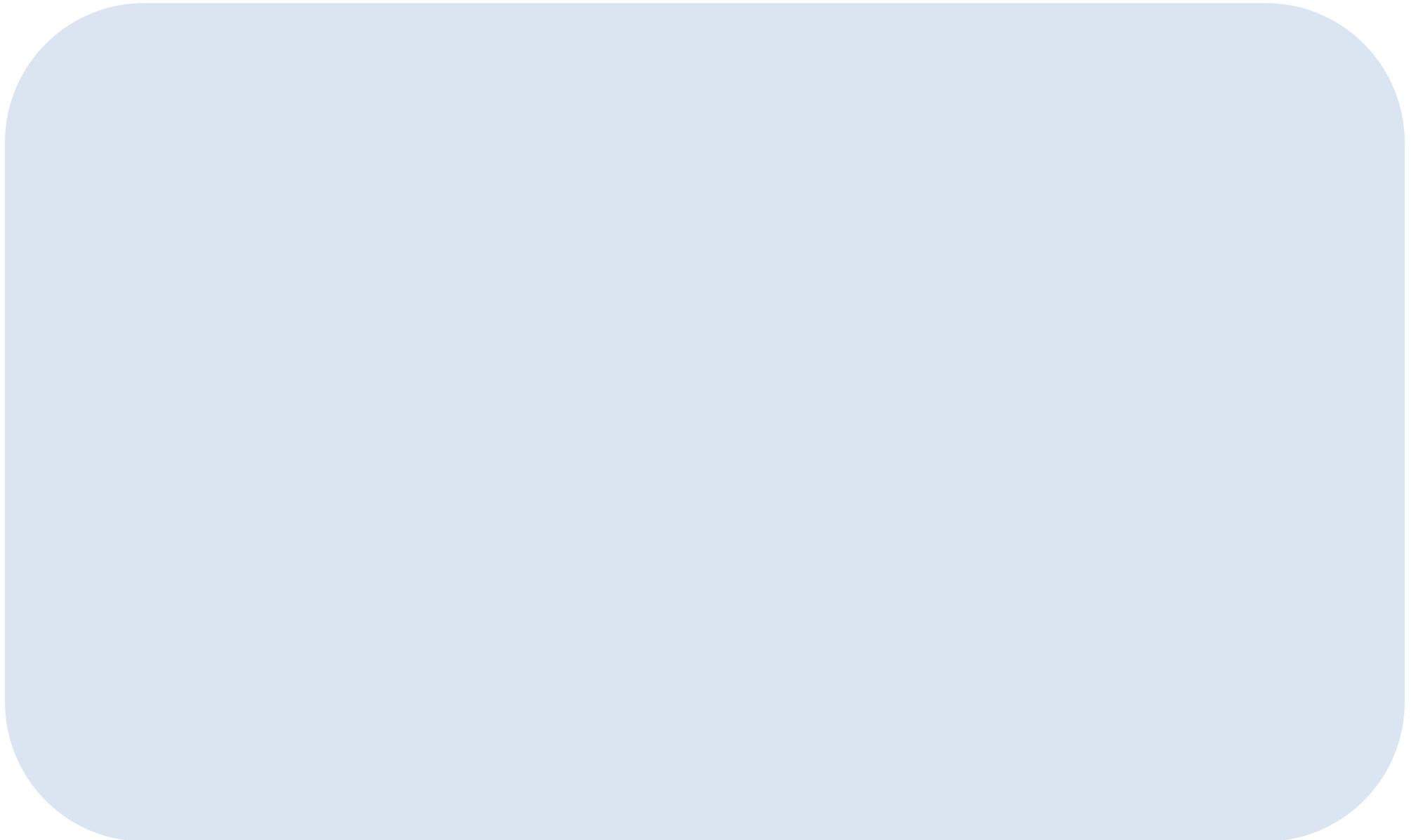
Regeln:

- thermische elektrocyclische Reaktionen mit $(4n+2) \pi$ Elektronen sind disrotatorisch
- thermische elektrocyclische Reaktionen mit $(4n) \pi$ Elektronen sind konrotatorisch
- photochemische elektrocyclische Reaktionen mit $(4n+2) \pi$ Elektronen sind konrotatorisch
- photochemische elektrocyclische Reaktionen mit $(4n) \pi$ Elektronen sind disrotatorisch



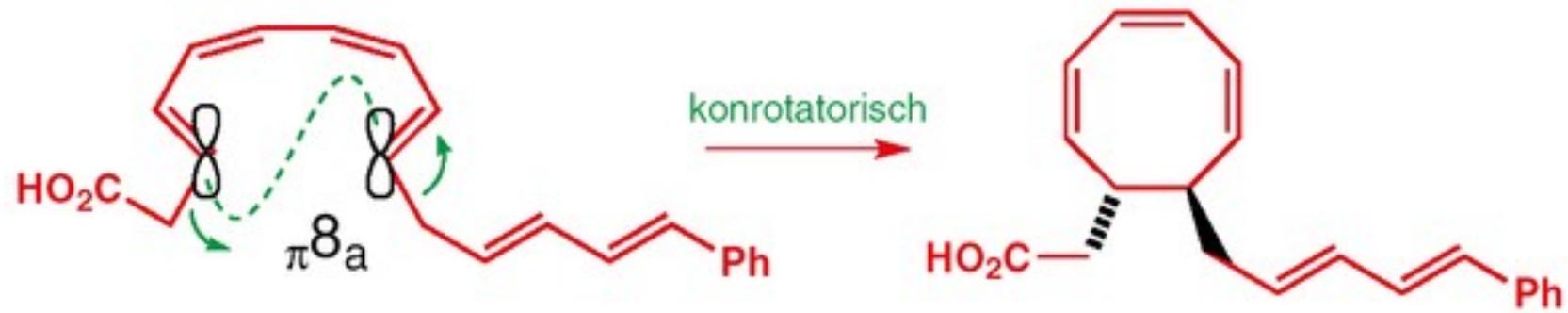
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

FMO kann trotzdem helfen

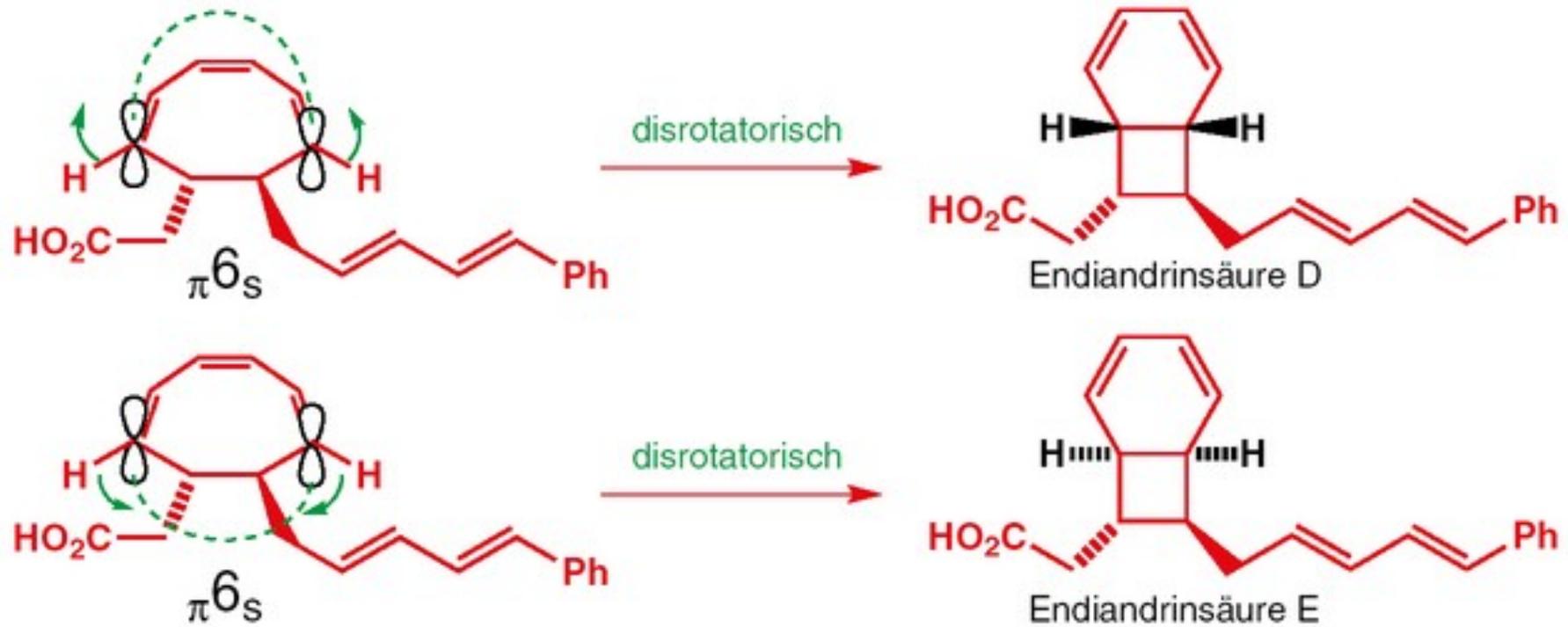


3. Elektrocyclische Reaktionen

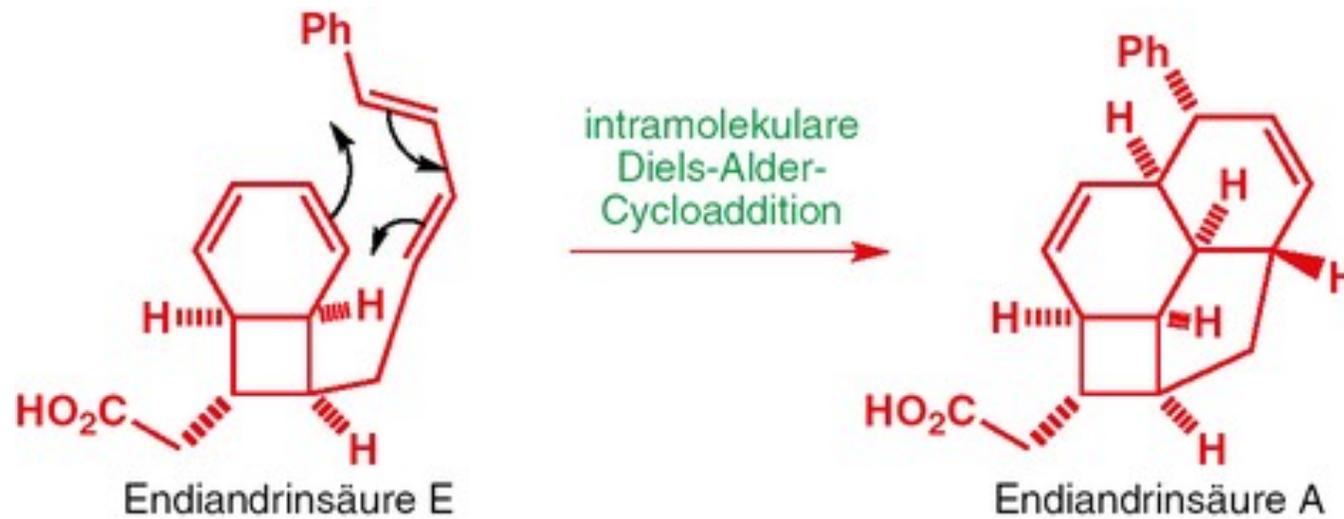
3.2. Thermische Reaktionen



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



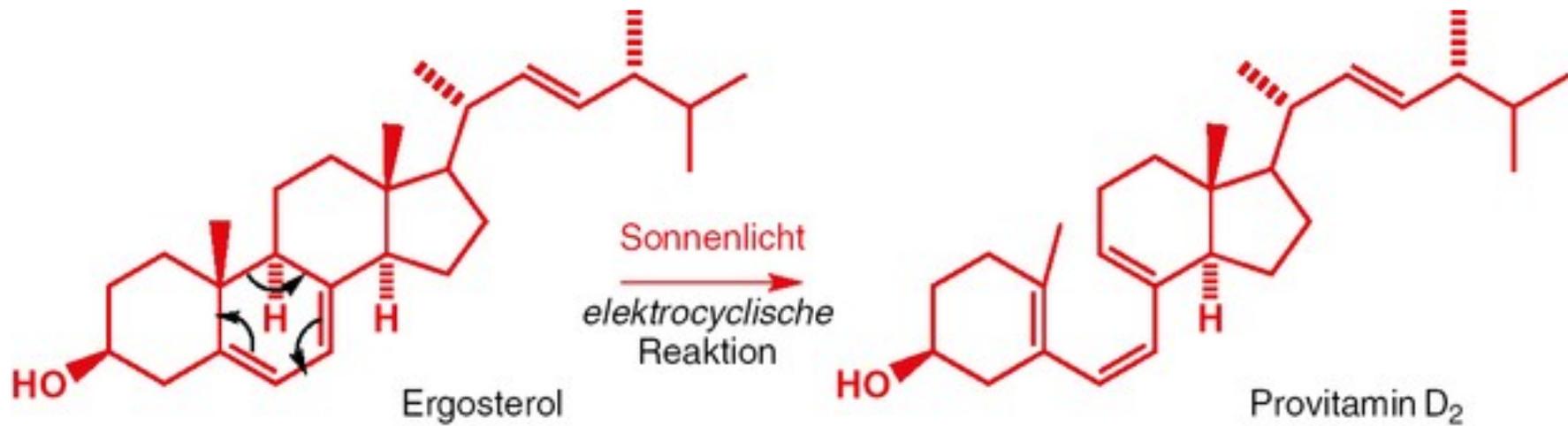
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



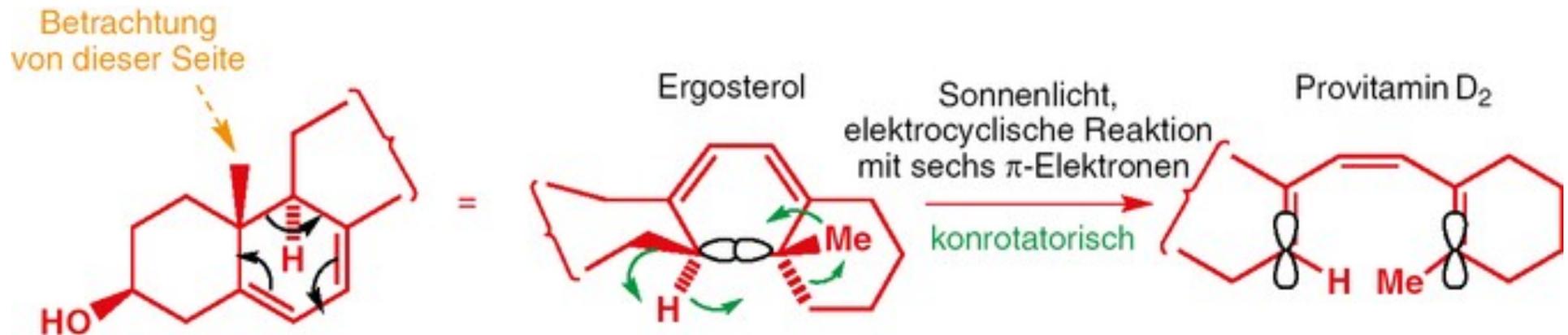
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

3. Elektrocyclische Reaktionen

3.3. Photochemische Reaktionen

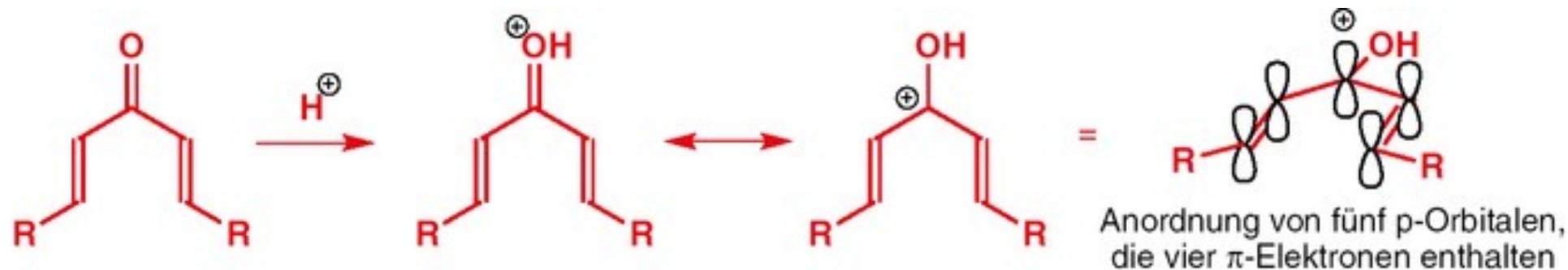


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

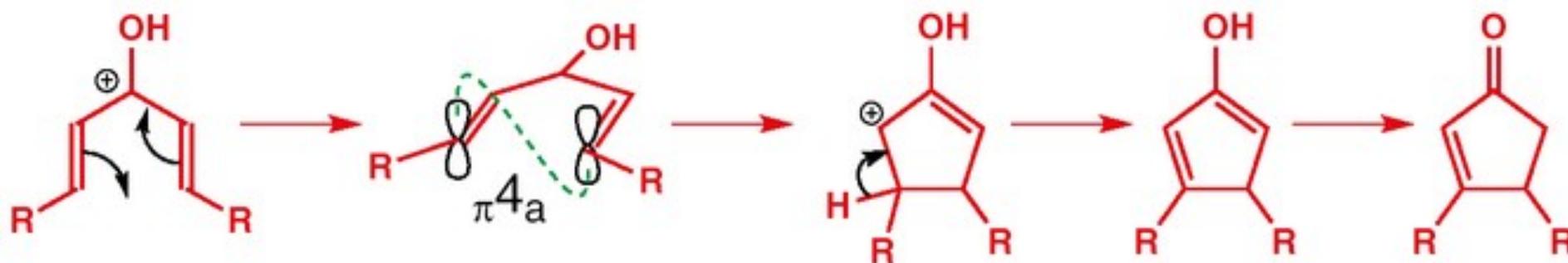


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

Nazarov Cyclisierung



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

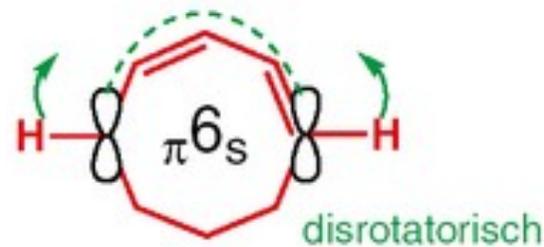


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

Cyclisierung von Dienyl Anionen:



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



Eine photochemische Cyclisierung ist theoretisch erlaubt, läuft aber nicht. Warum?

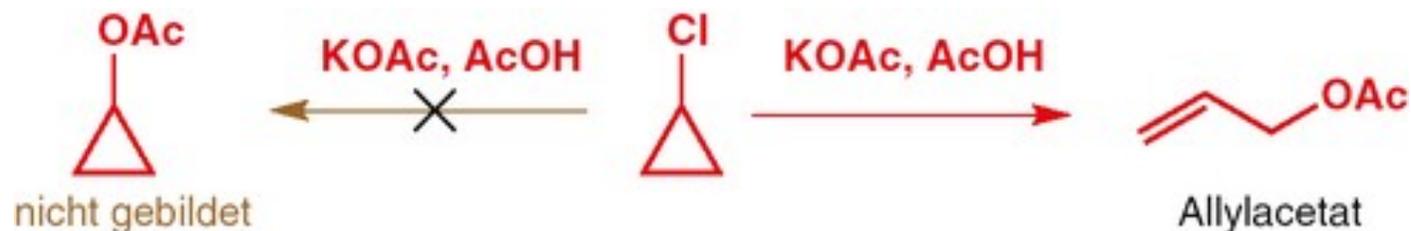
Kleine Ringe:



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

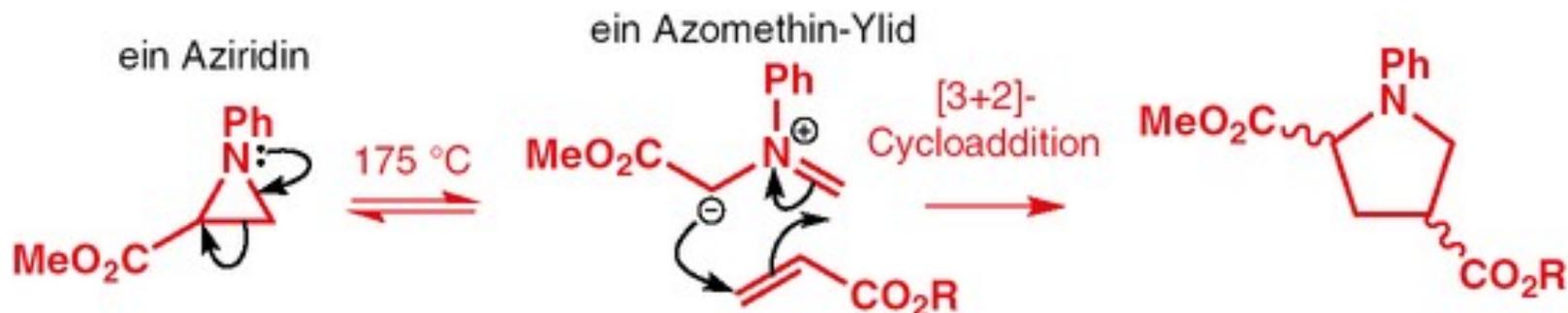


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

Kleine Ringe:



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



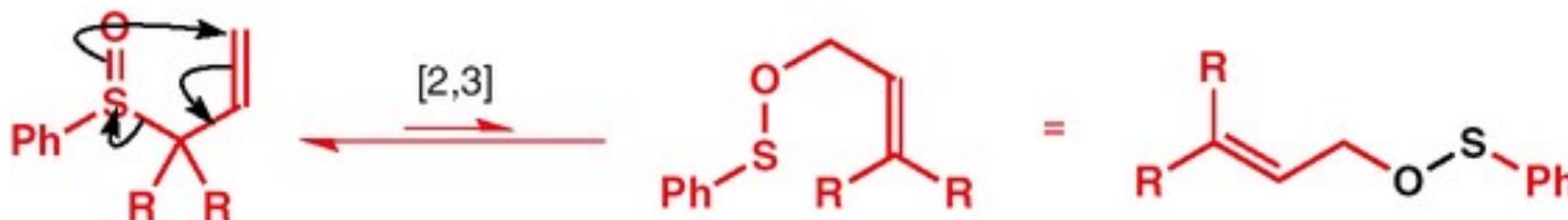
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

= eine σ -Bindung „bewegt sich“ von einem Ort zum anderen



**Claisen
Umlagerung**

Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



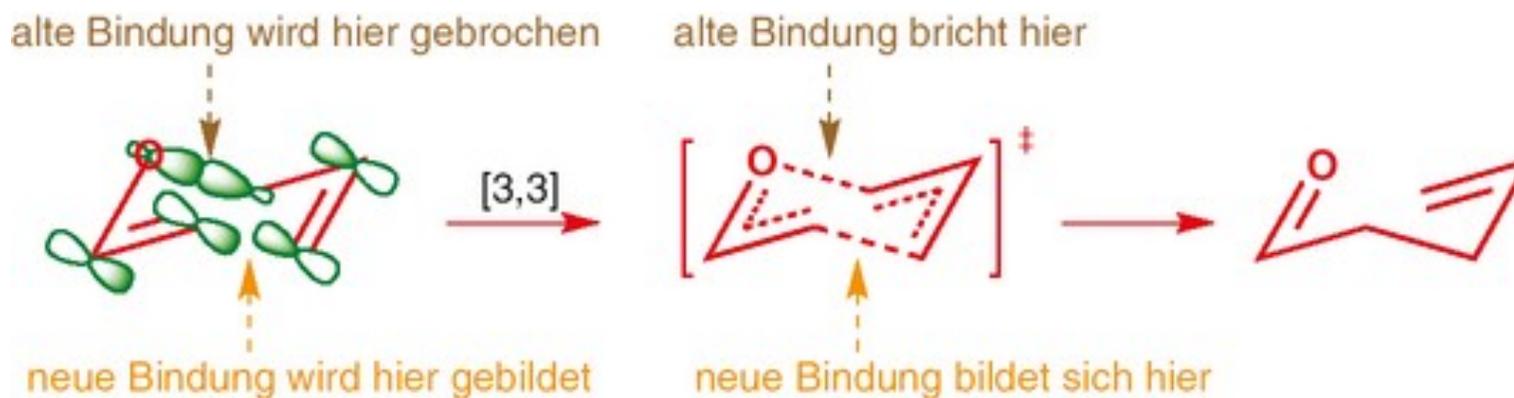
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- Nomenklatur: [x,y] bezieht sich auf Position der neu gebildeten σ -Bindung im Vergleich zur ursprünglichen Position



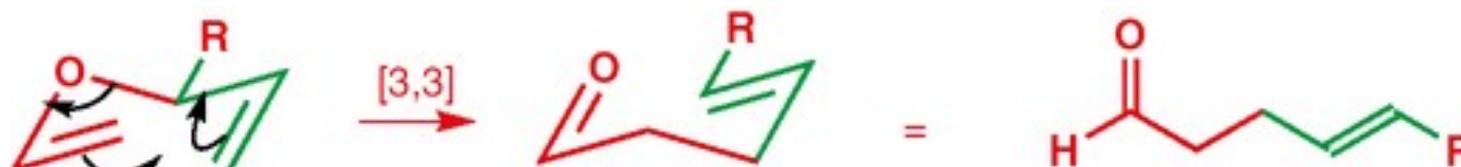
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- Sessel-artiger Übergangszustand:



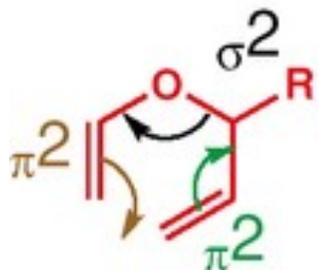
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- R äquatorial → *trans*-Doppelbindung

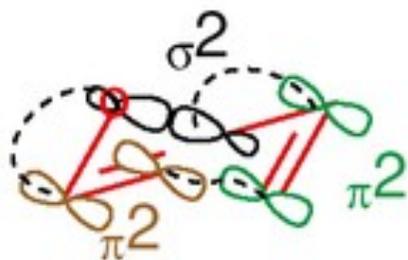


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

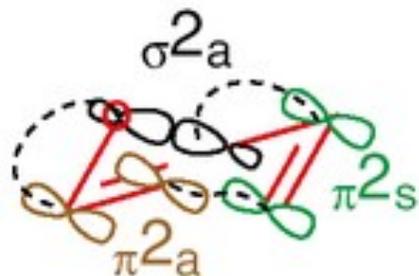
- Orbitalbeschreibung: besser mit Woodward-Hoffmann Regeln



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



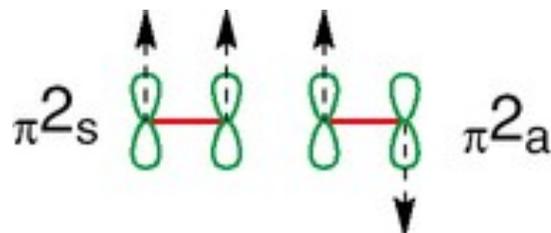
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



eine $(4q+2)_s$ und keine $(4r)_a$ Komponente = Gesamt 1 \rightarrow
thermisch erlaubt

Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- supra und antara bei π -Bindungen:



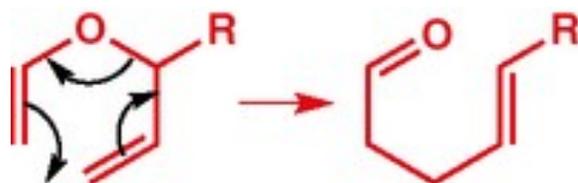
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- supra und antara bei σ -Bindungen:



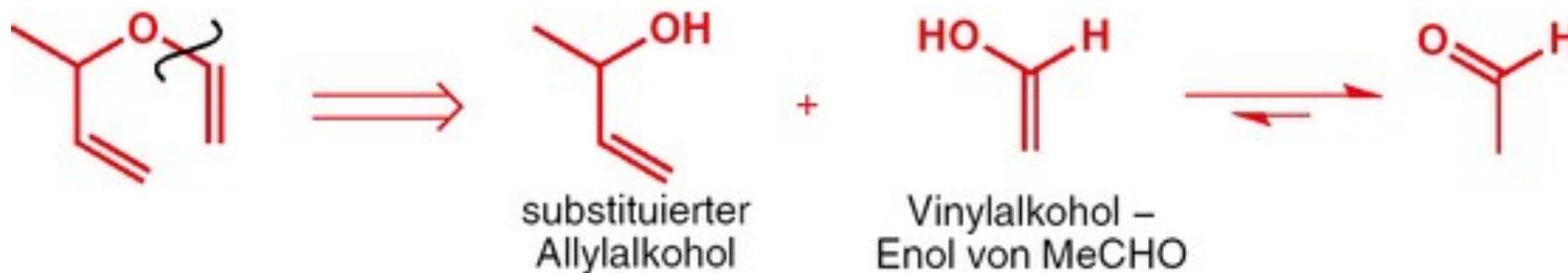
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- Claisen-Umlagerung: Methode der Wahl für γ,δ -ungesättigte Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone, Ester, Amide):



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- Problem: Synthese Edukt:

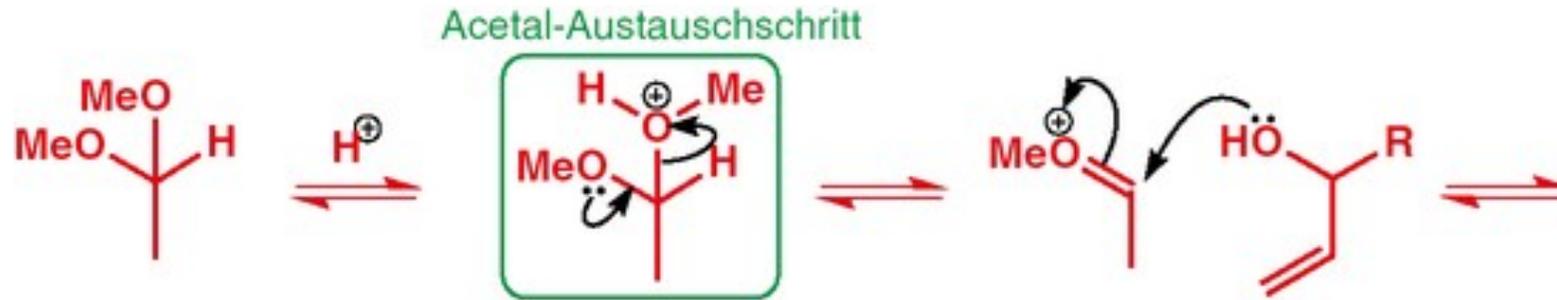


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

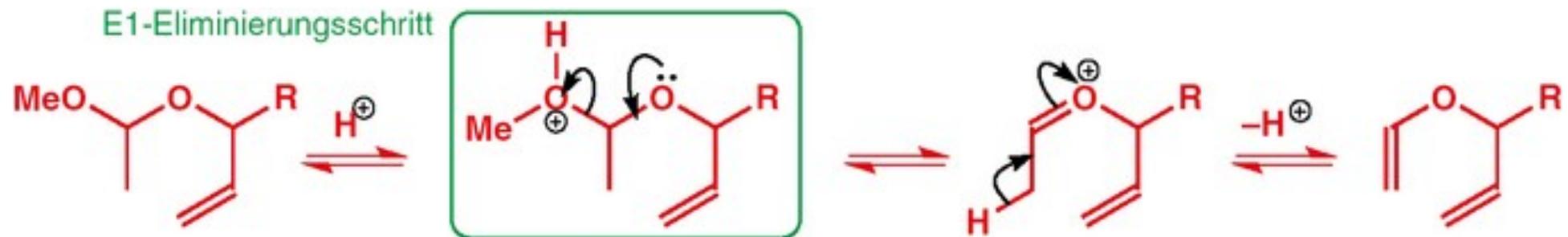
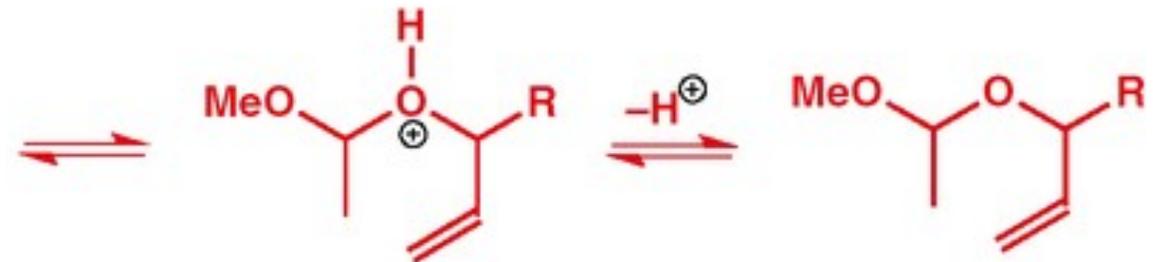
4. Sigmatrope Umlagerungen

4.2. [3,3] Umlagerungen

- Claisen-Umlagerung:
 - Lösung Synthese Edukt:



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

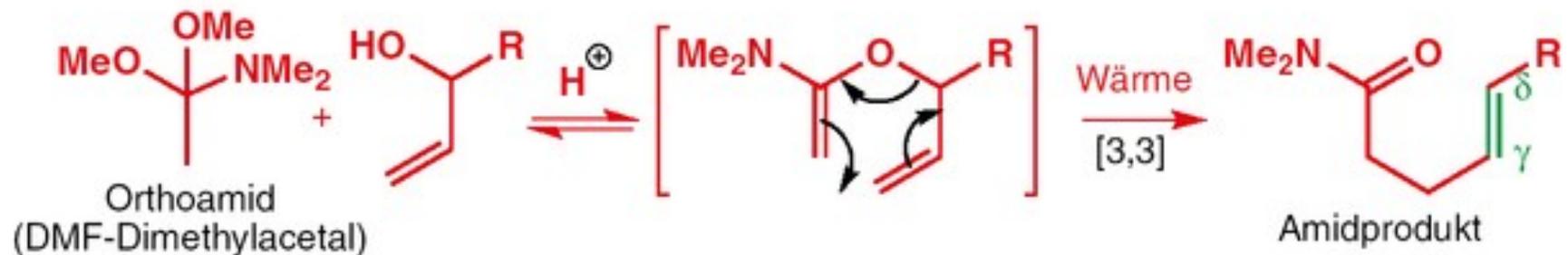
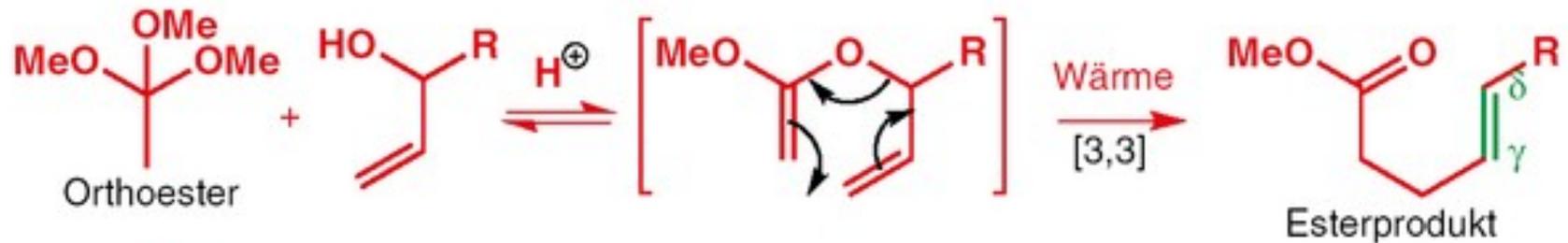
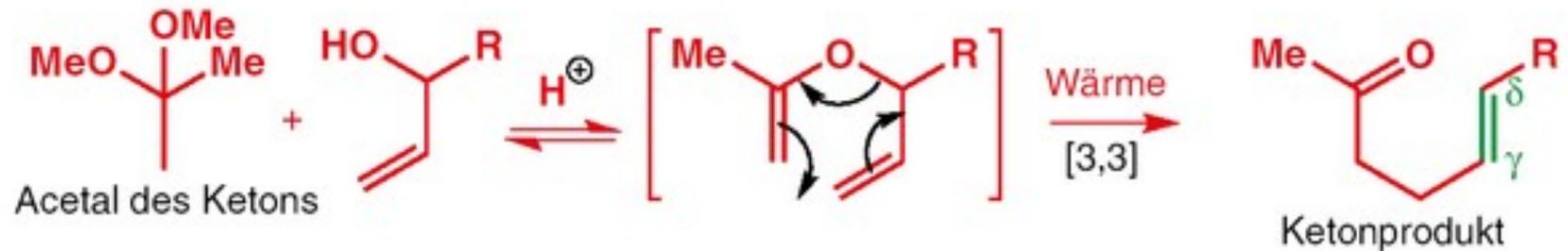
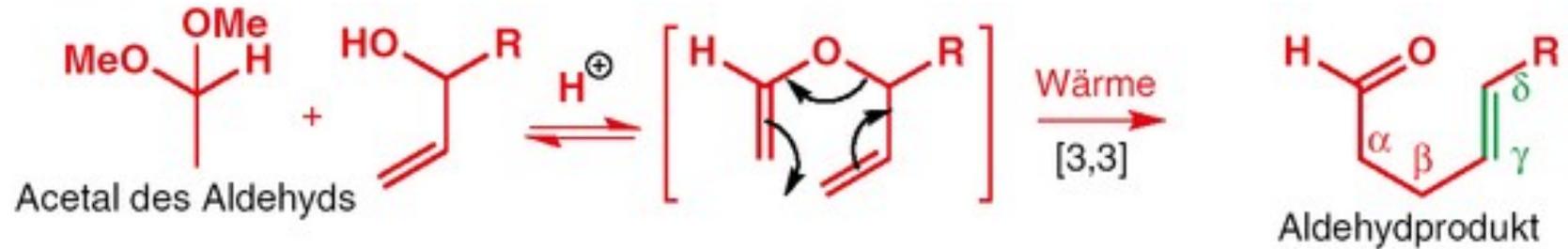


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

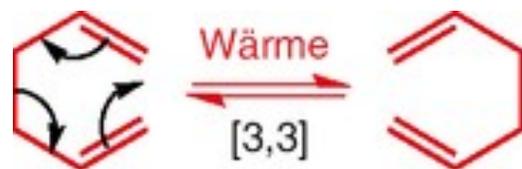
4. Sigmatrope Umlagerungen

4.2. [3,3] Umlagerungen

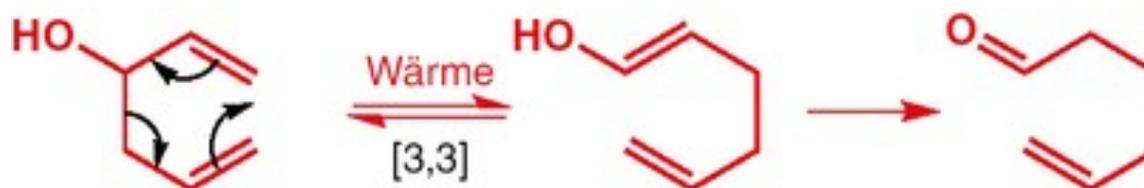
- Claisen-Umlagerung: Synthese Edukte:



- Cope-Umlagerung:

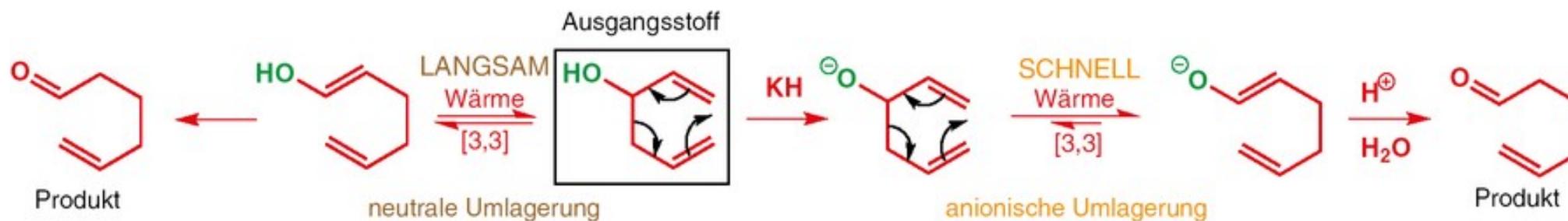


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



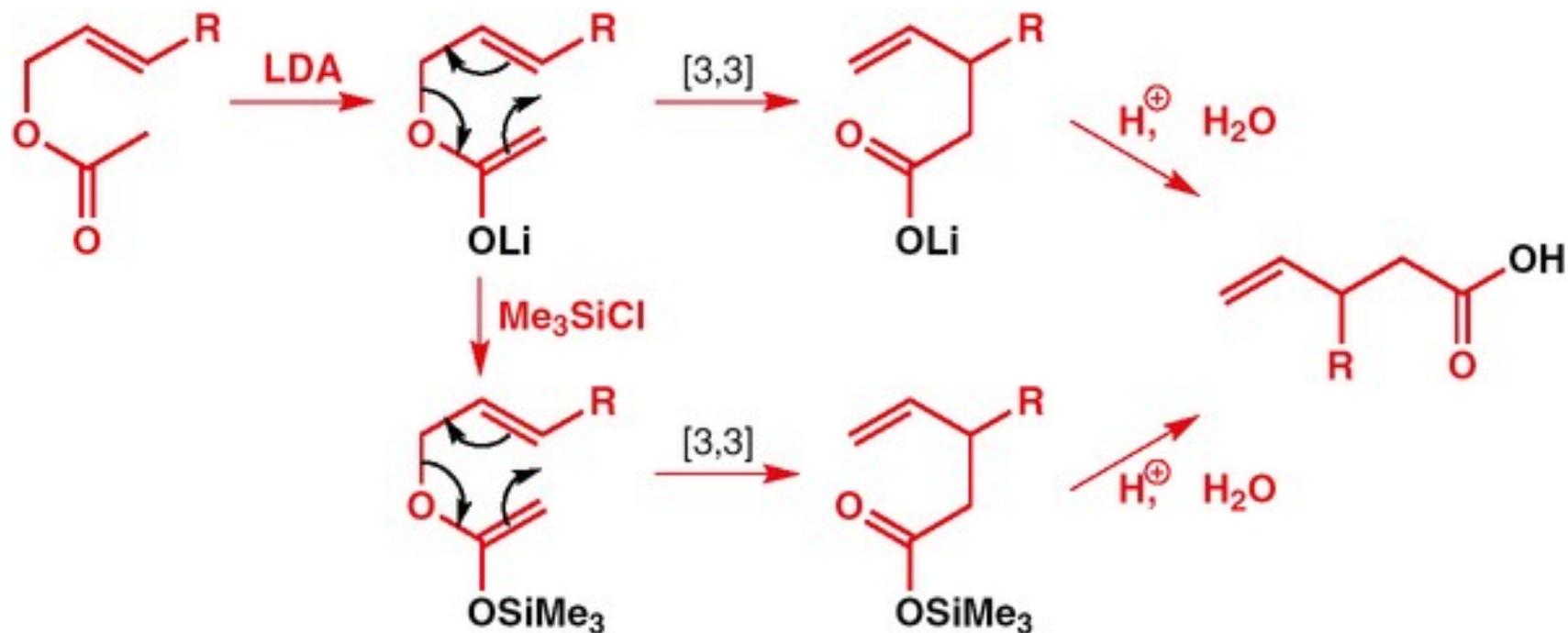
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- Beschleunigung mit Base:



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- Claisen-Ireland-Umlagerung:

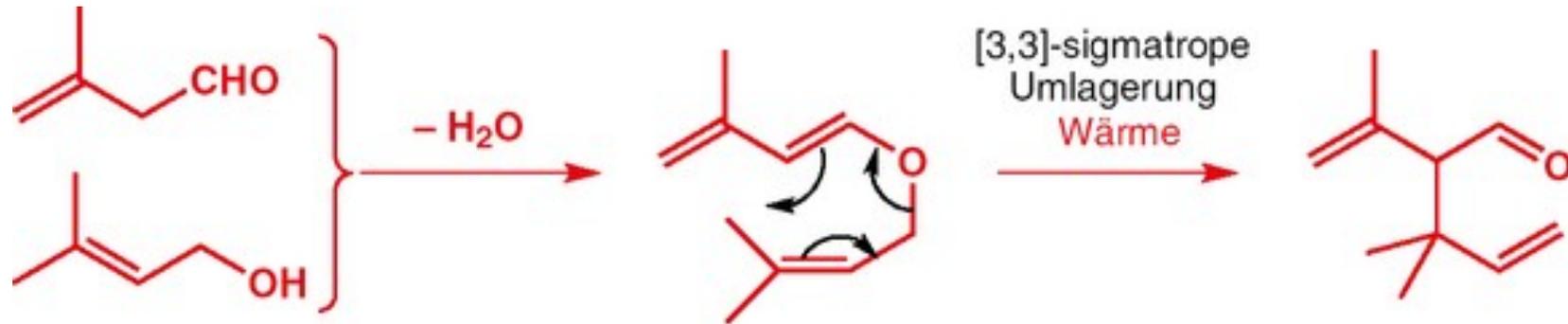


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

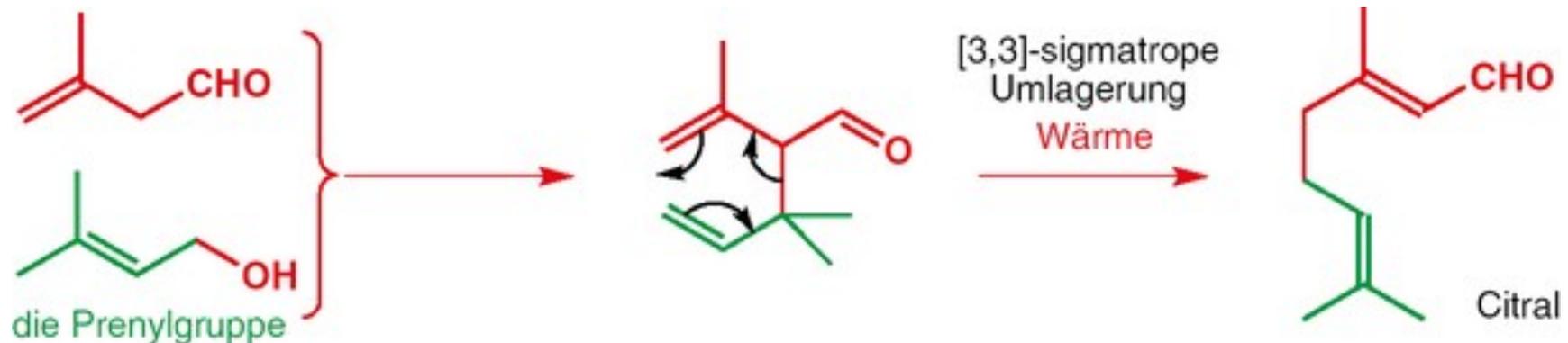
4. Sigmatrope Umlagerungen

4.2. [3,3] Umlagerungen

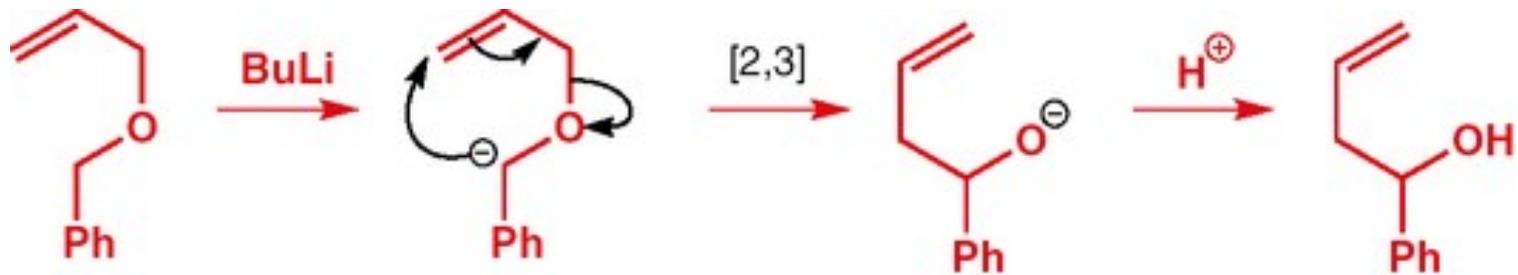
- Produktion von Citral (Intermediat für Vitamin A Herstellung):



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

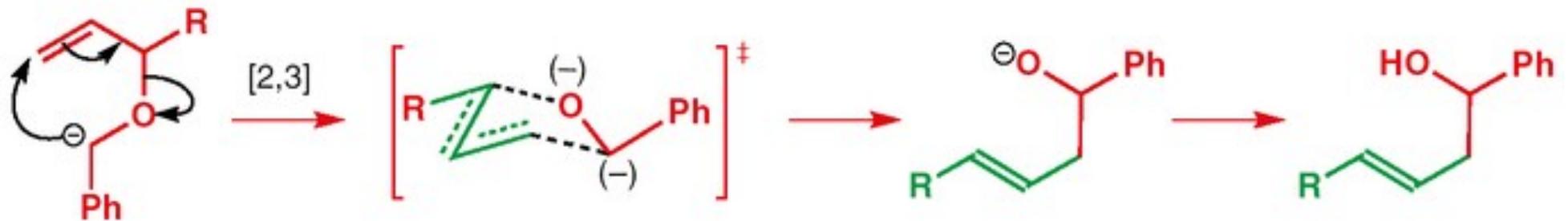


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



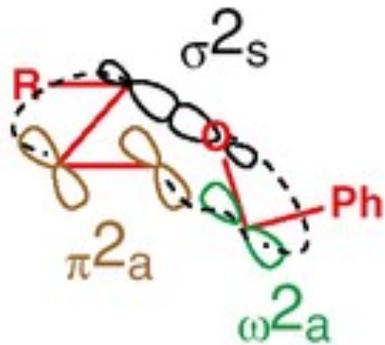
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- Übergangszustand:

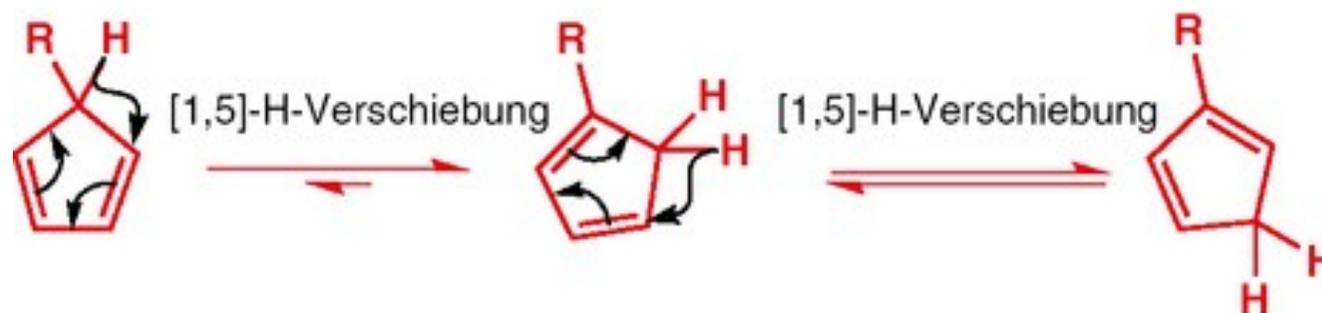


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- Orbitale:



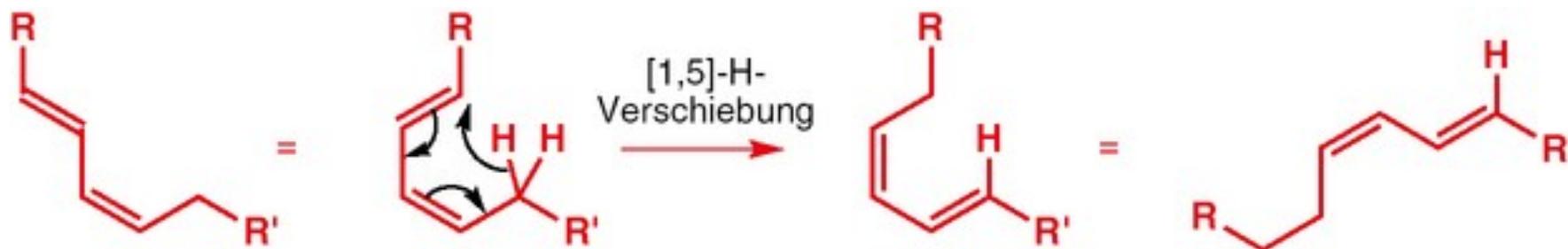
- [1,5]-H-Verschiebung von Cyclopentadienen:



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

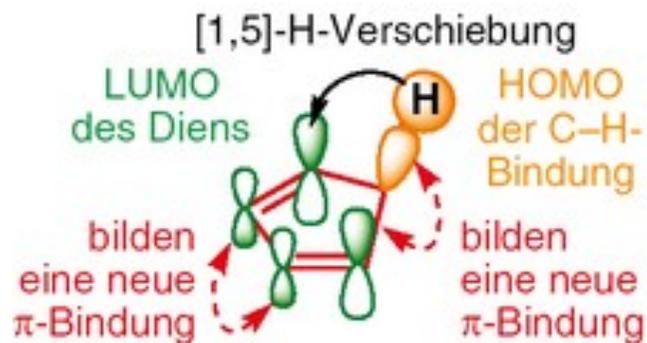
- problematisch, wenn man alkylierte Cyclopentadiene in der DA Reaktion verwenden möchte (3 Produkte)

- [1,5]-H-Verschiebung von anderen Dienen:

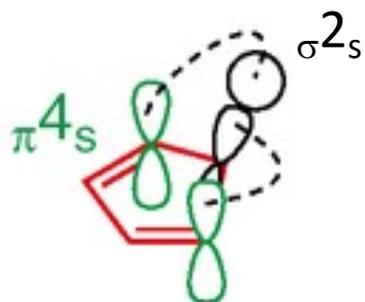


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- Orbitalbeschreibung : FMO and WH Regeln



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

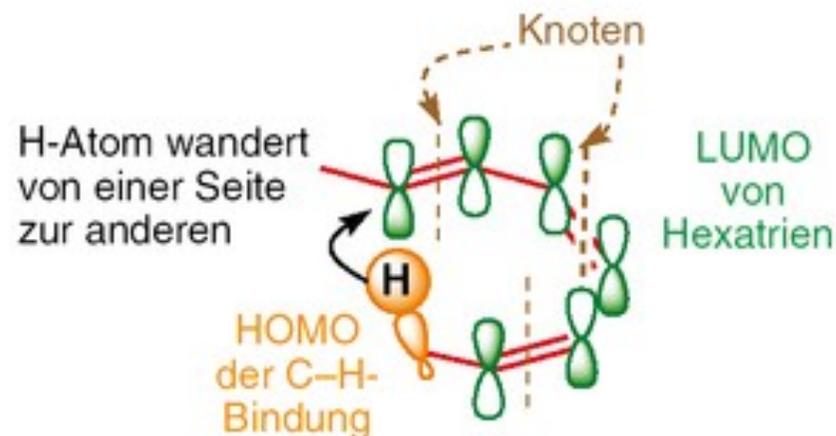


eine $(4q+2)_s$ und keine $(4r)_a$ Komponente = Gesamt 1 \rightarrow
thermisch erlaubt

Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- Orbitalbeschreibung : [1,7] thermisch antarafacial erlaubt

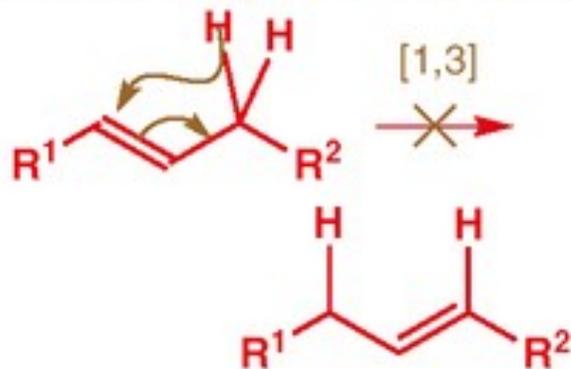
erlaubte und mögliche antarafaciale [1,7]-H-Verschiebung



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

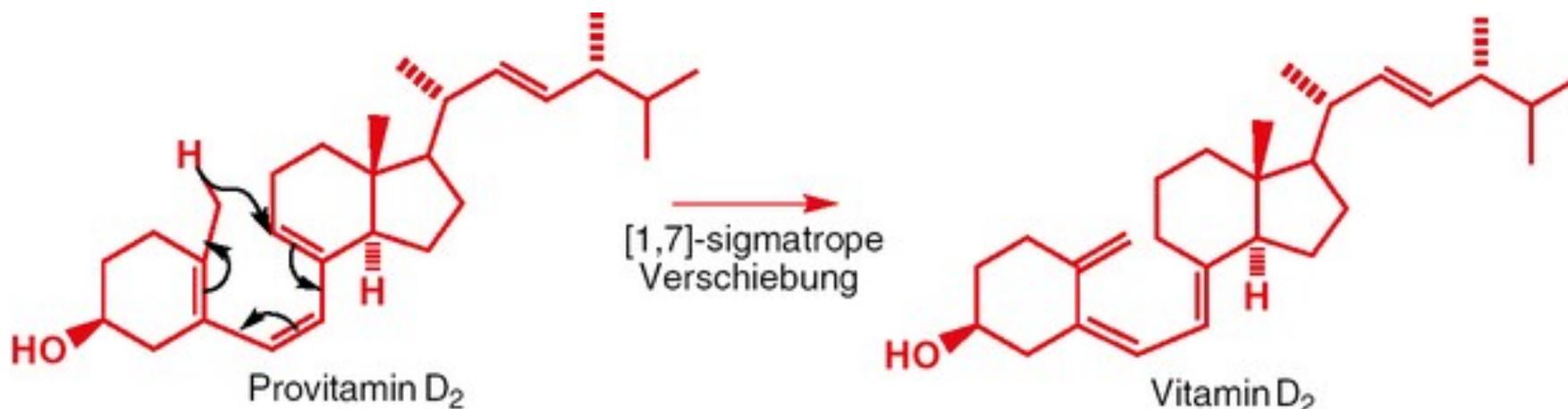
- Orbitalbeschreibung : [1,3] thermisch antarafacial erlaubt, aber nicht möglich

erlaubte, aber nicht mögliche antarafaciale [1,3]-H-Verschiebung



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- Photochemische Reaktionen: umgekehrt
 - Biosynthese von Vitamin D: thermisch erlaubte antarafaciale [1,7] Verschiebung ist nicht möglich (Geometrie), aber suprafaciale photochemische Reaktion läuft ab:



Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

odd-supra-dis
even-antara-con

- Ist die Anzahl der reagierenden Elektronenpaare (π und σ) **ungerade**, so verläuft eine Cycloaddition bzw. sigmatrope Umlagerung **suprafacial** bezüglich *beider* Komponenten, eine elektrozyklische Reaktion hingegen **disrotatorisch**.
- Ist die Anzahl der reagierenden Elektronenpaare (π und σ) **gerade**, so verläuft eine Cycloaddition bzw. sigmatrope Umlagerung **antarafacial** bezüglich *einer* Komponente, eine elektrozyklische Reaktion hingegen **conrotatorisch**.
- Photochemische konzertierte Reaktionen verlaufen genau **umgekehrt** zu thermischen.