

„Aktuelle Aspekte der Organischen Chemie“

Pericyklische Reaktionen

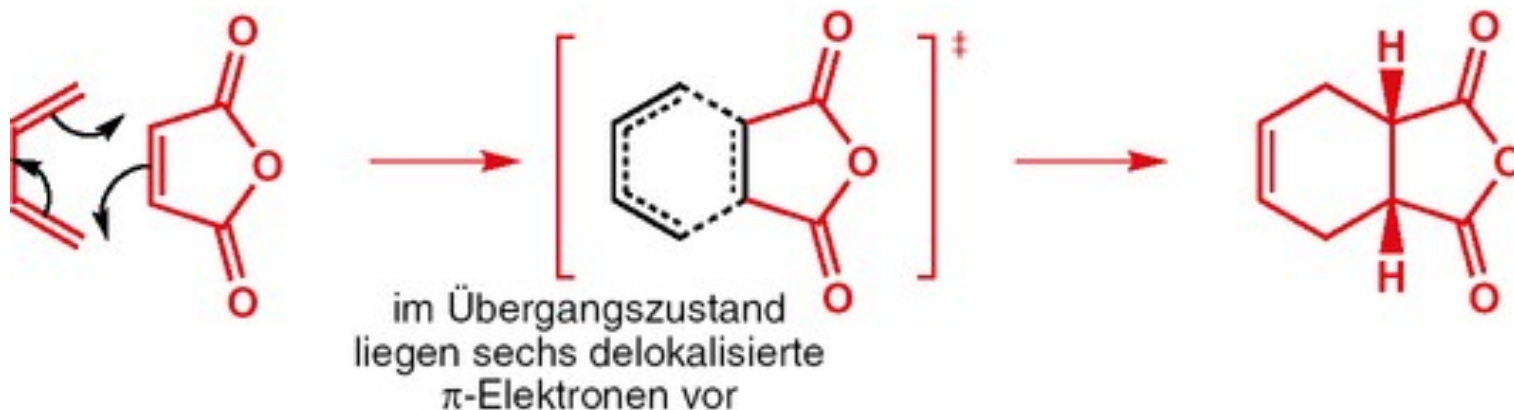
JProf. Dr. Ivana Fleischer

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:

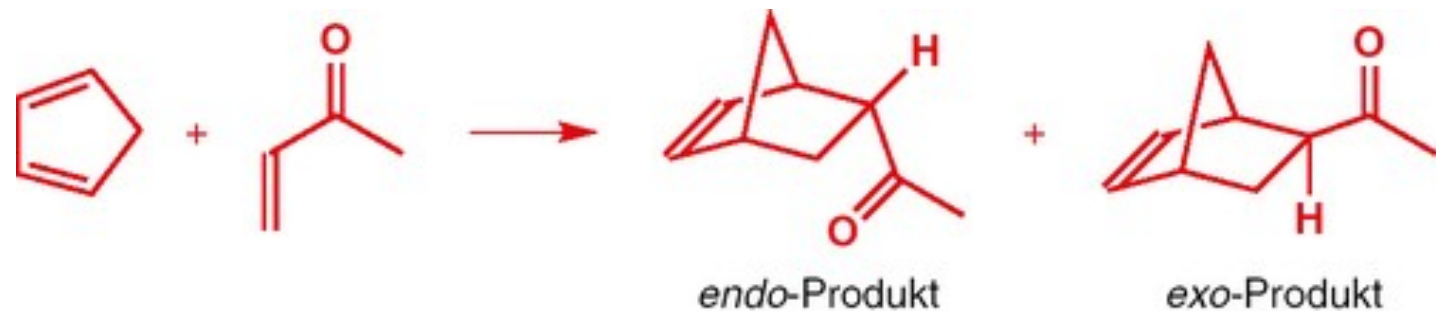


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

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

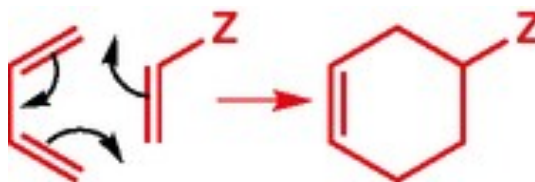
Beispiele für perizyklische Reaktionen waren lange bekannt, aber der Ablauf war lange Zeit unverstanden (sogenannte no-mechanism reactions). Eine allgemeine Erklärung gelang 1965 Woodward und Hoffmann

1) Elektrozyklische Reaktionen



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

2) Cycloadditionen



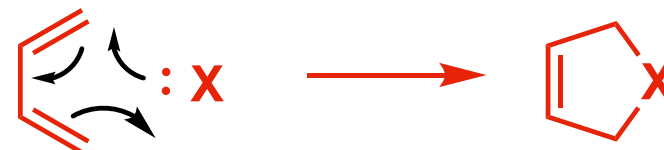
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

3) Sigmatrope Umlagerungen

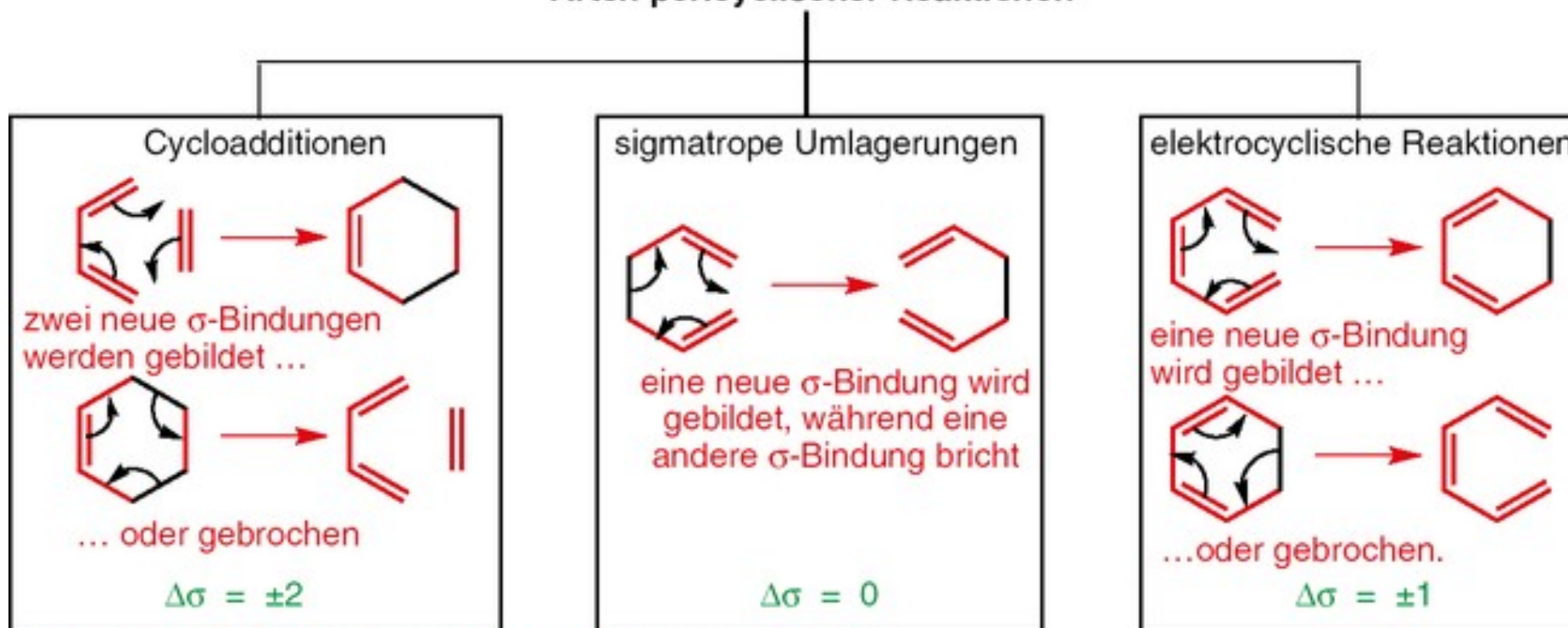


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

4) Cheletrope Reaktionen



Arten pericyclischer Reaktionen

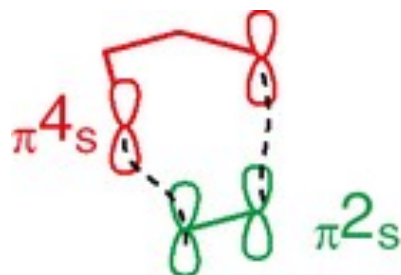


$\Delta\sigma$ ist die Änderung der Anzahl der σ -Bindungen

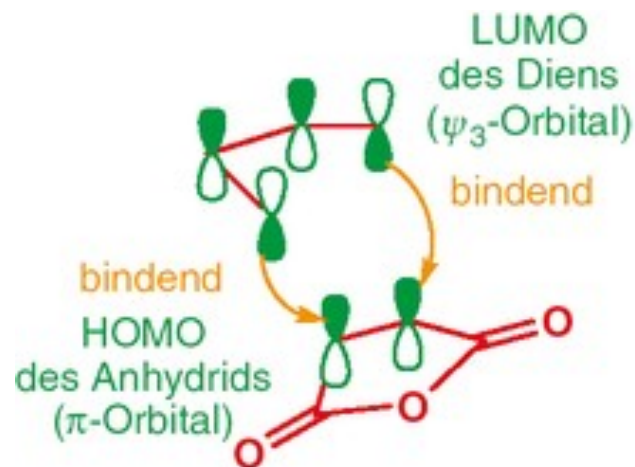
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- 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

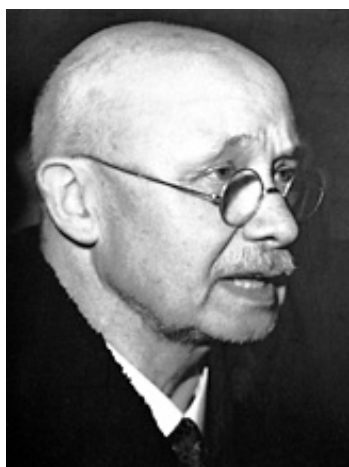


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

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

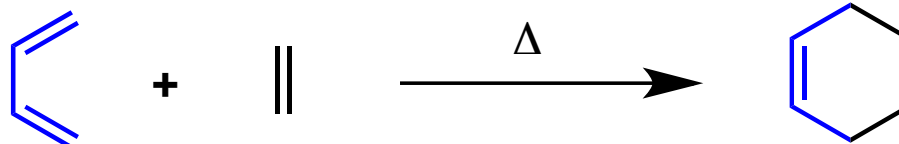


Otto Diels

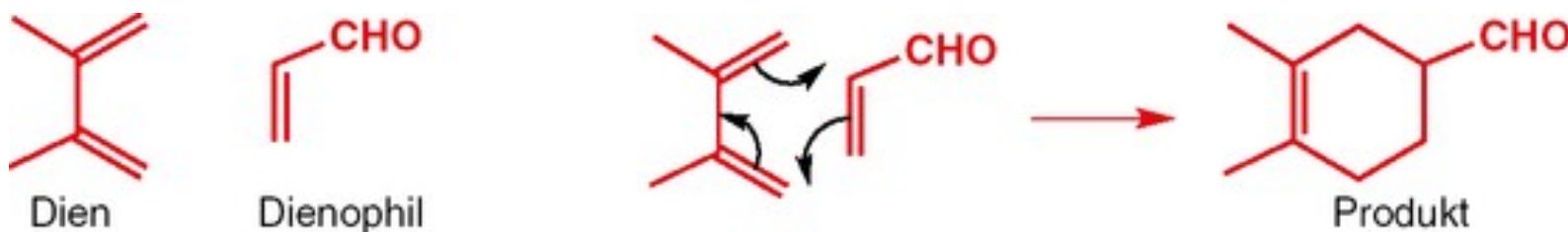


Kurt Alder

From www.nobelprize.org



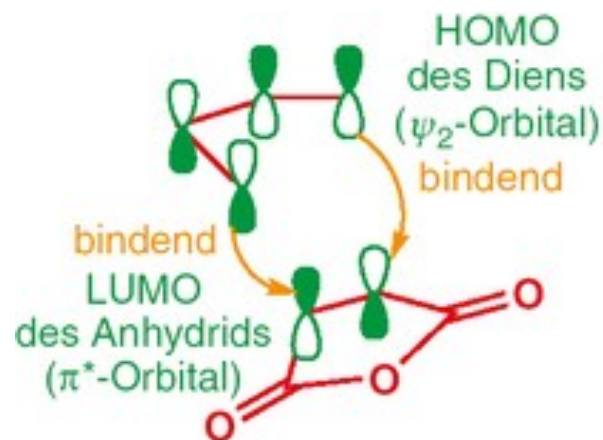
Nobelpreis 1950



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

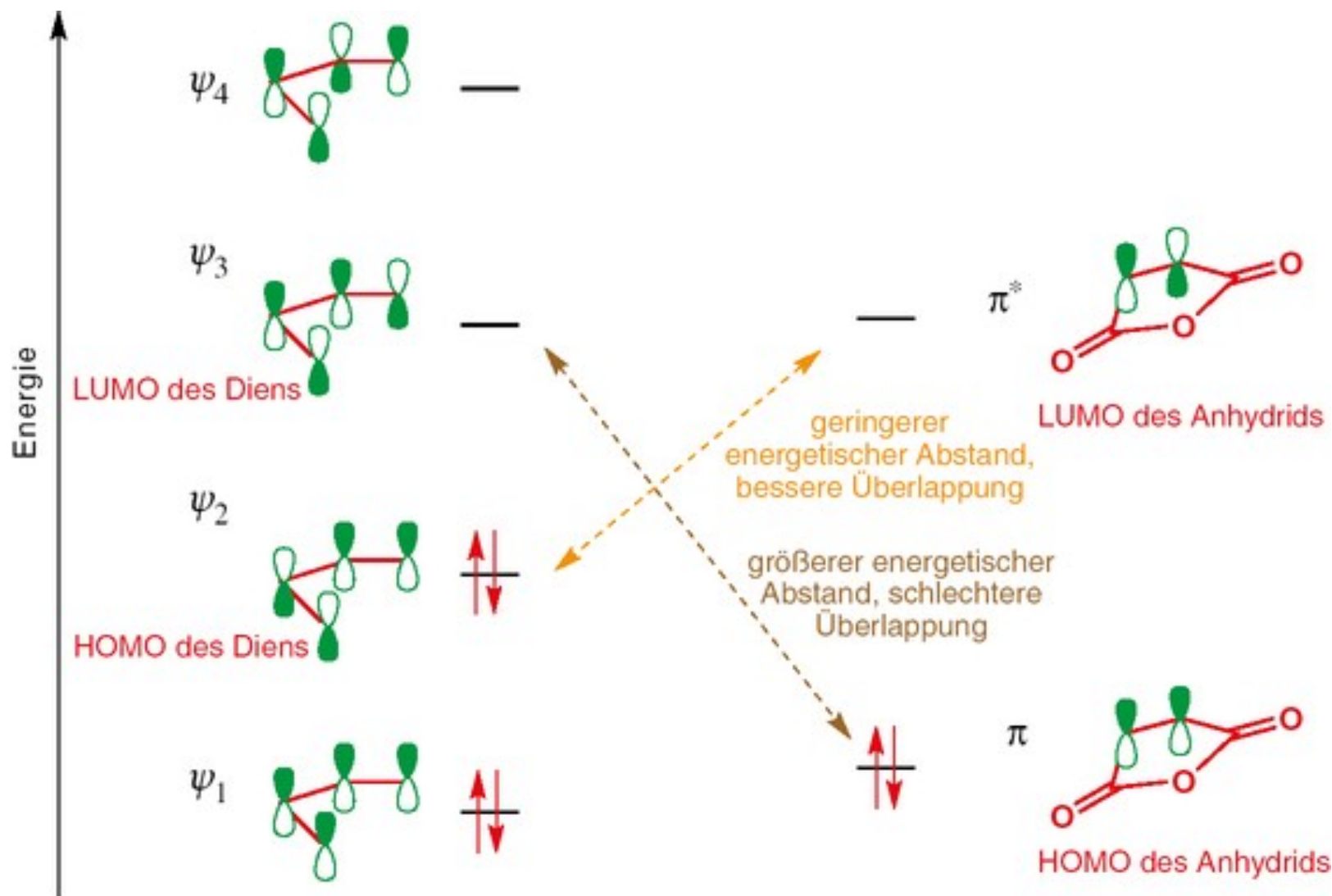


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

2. Cycloadditionen

2.1. Diels-Alder Reaktion

FMO Modell:



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

Woodward-Hoffmann Regeln:

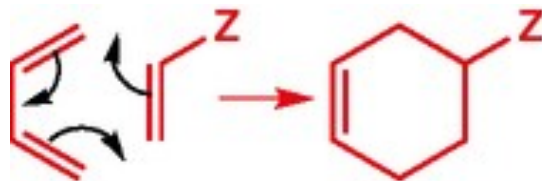
- Die Gesamtzahl der $(4q+2)_s$ und $(4r)_a$ Komponenten einer thermalen perizyklischen Reaktion muss ungerade sein
- In anderen Worten: (die Anzahl der suprafacialen Komponenten mit 2, 6, 10 Elektronen) + (die Anzahl der antarafacialen Komponenten mit 0, 4, 8 Elektronen) = eine ungerade Zahl
- $_s$ = 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

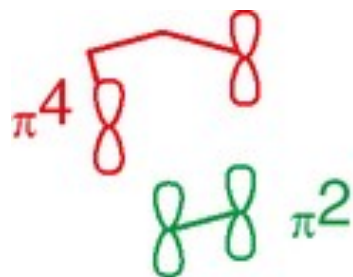
2.1. Diels-Alder Reaktion

Woodward-Hoffmann Regeln:

- Vorgehen:

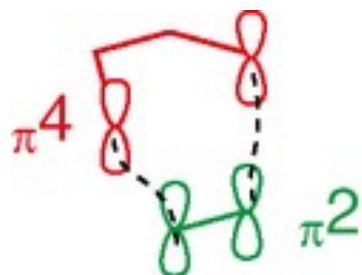


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



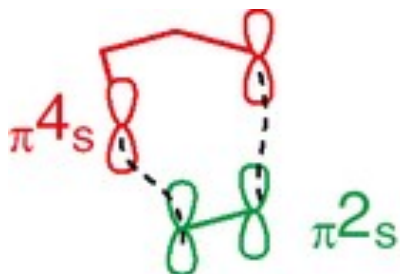
Komponente aussuchen und die an der Bindungsbildung beteiligten Orbitale zeichnen. Kein HOMO/LUMO

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

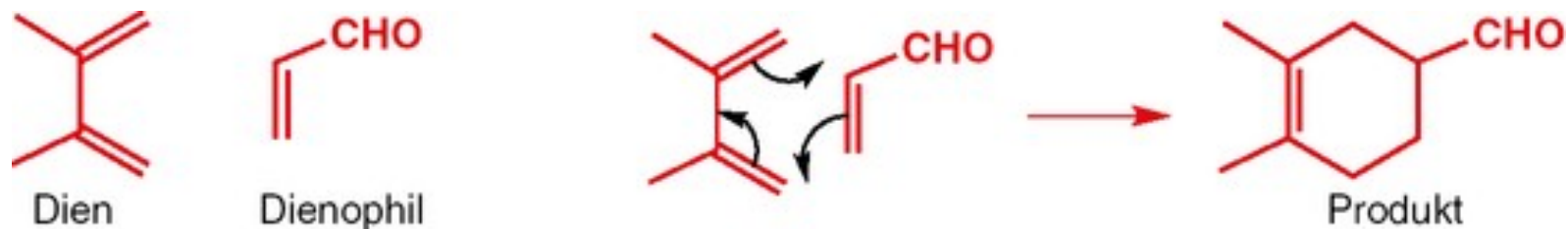


Komponente mit „s“ oder „a“ markieren, dann Anzahl an $(4q+2)_s$ und $(4r)_a$ Komponenten zählen.

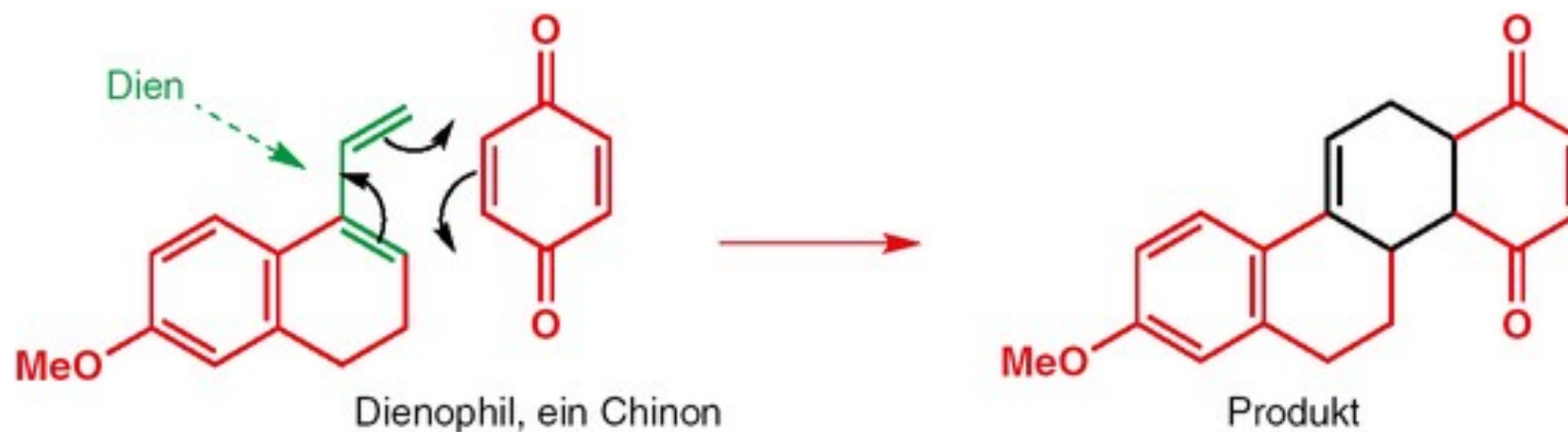
Hier: ein $(4q+2)_s$ und keine $(4r)_a$ Komponente = Gesamt 1 → **erlaubt**

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

Substrate:

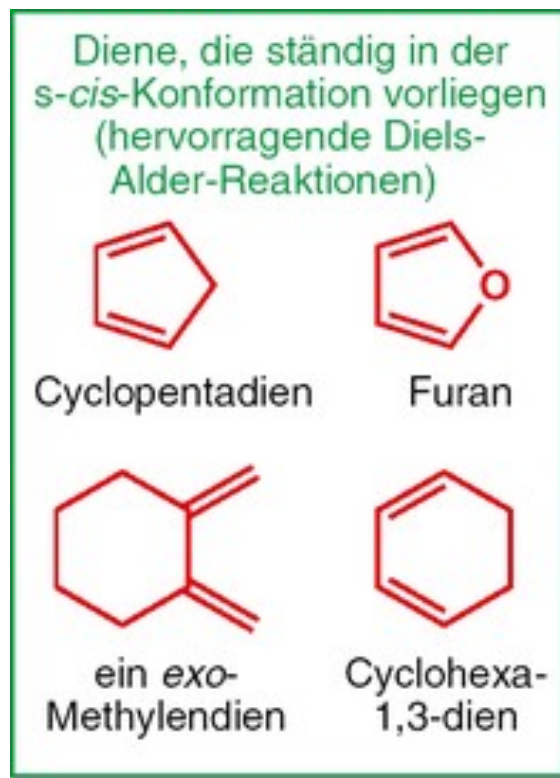


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



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

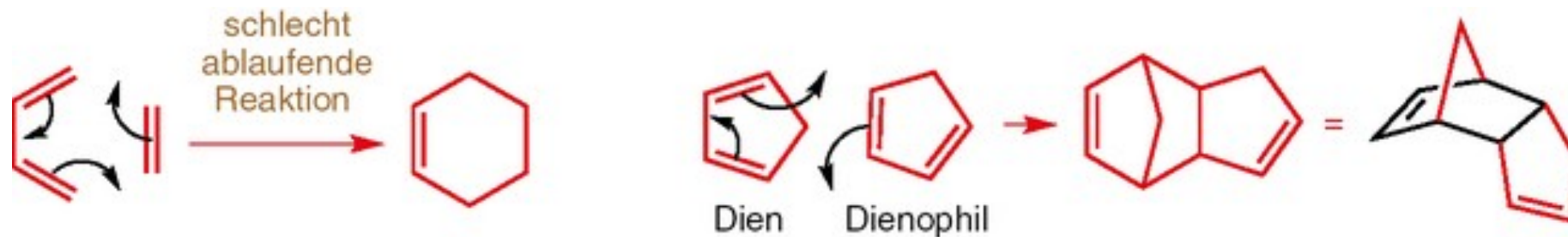


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

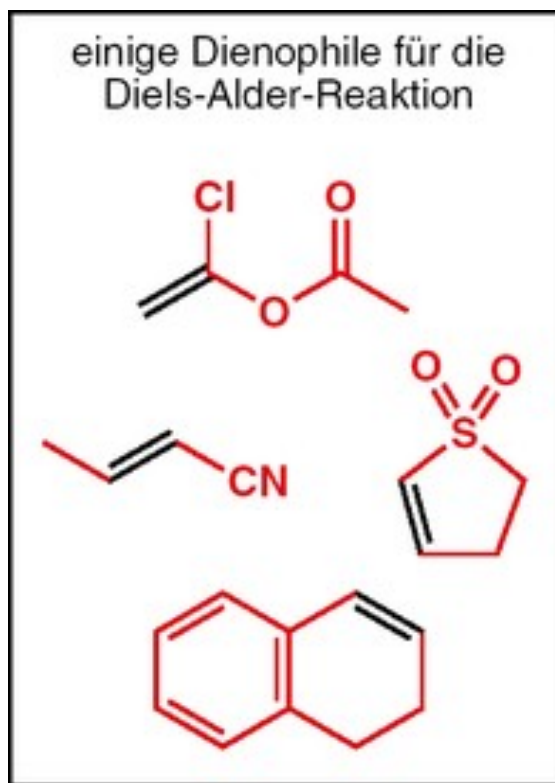
2. Cycloadditionen

2.1. Diels-Alder Reaktion

Substrate: Dienophile

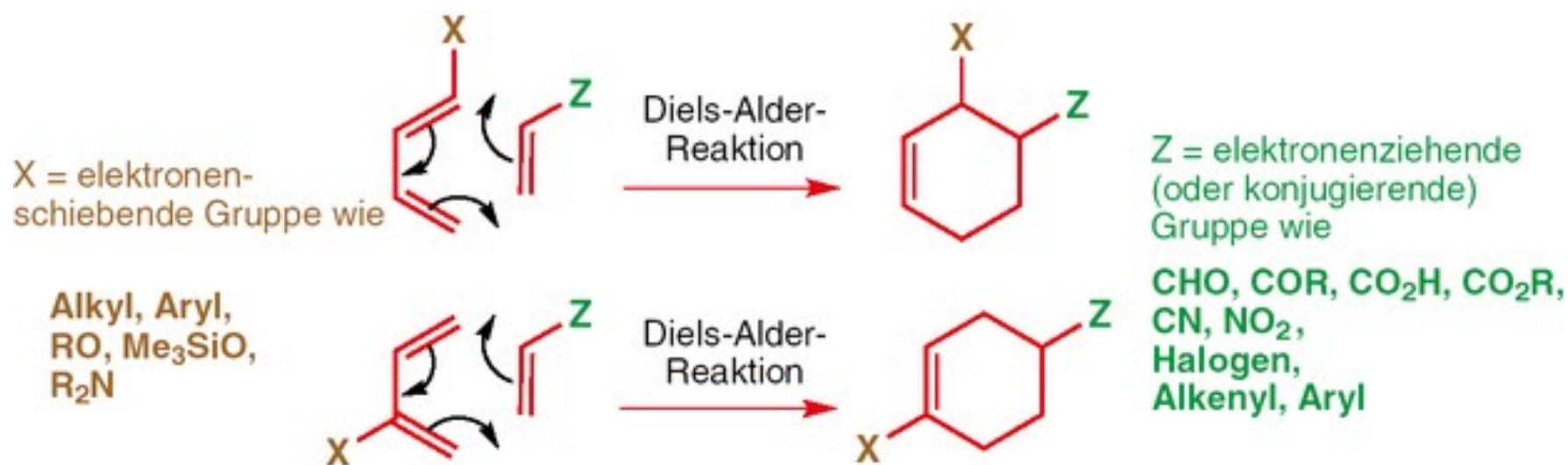


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



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

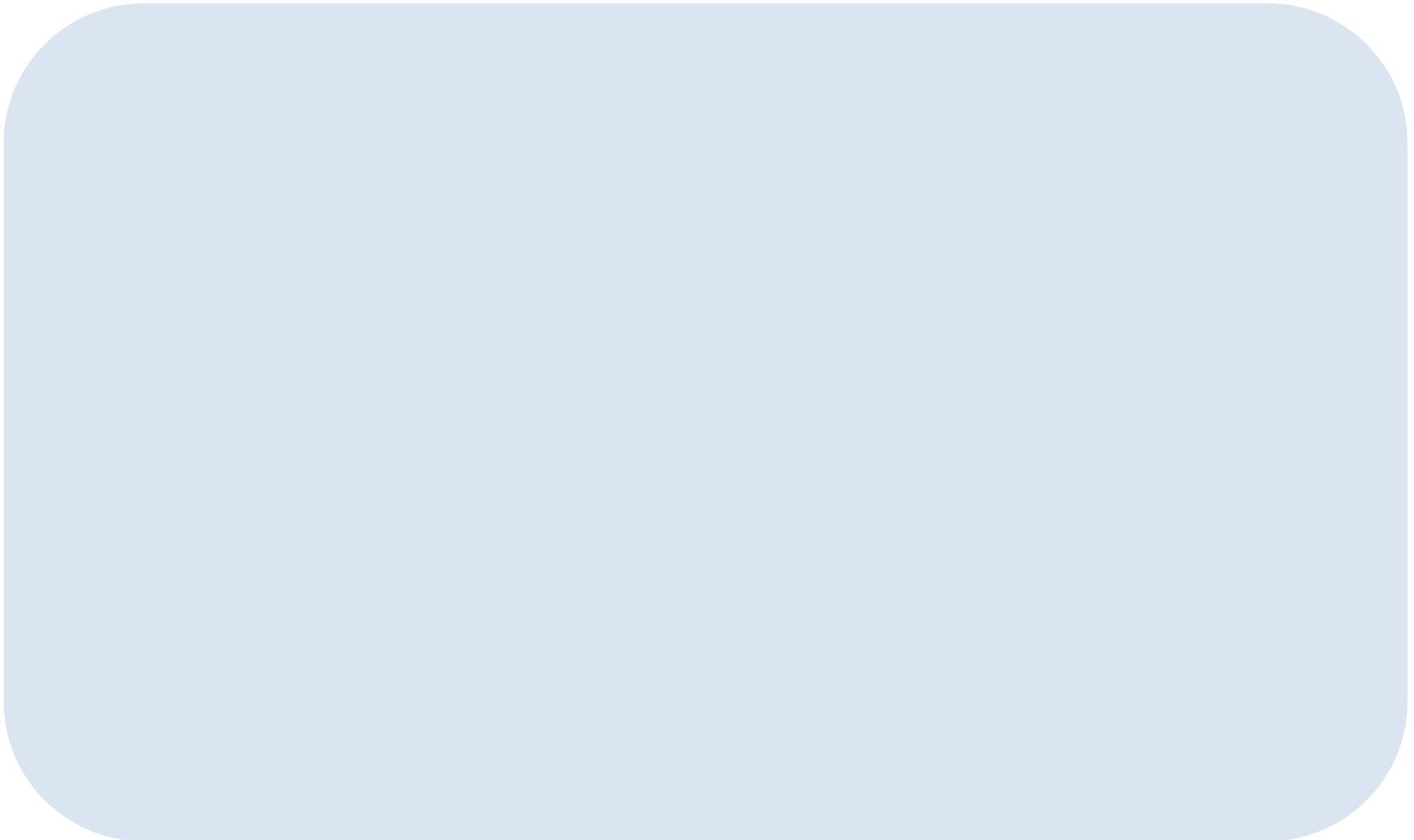
Regioselektivität:



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

- „ortho, para-Regel“

Regioselektivität: Erklärung

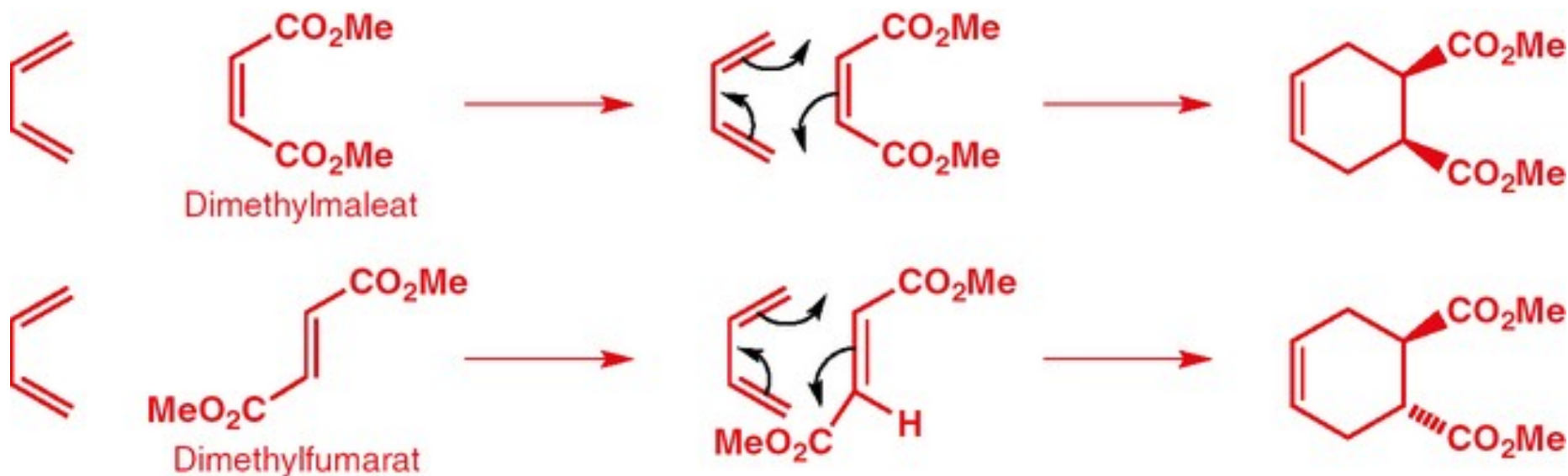


2. Cycloadditionen

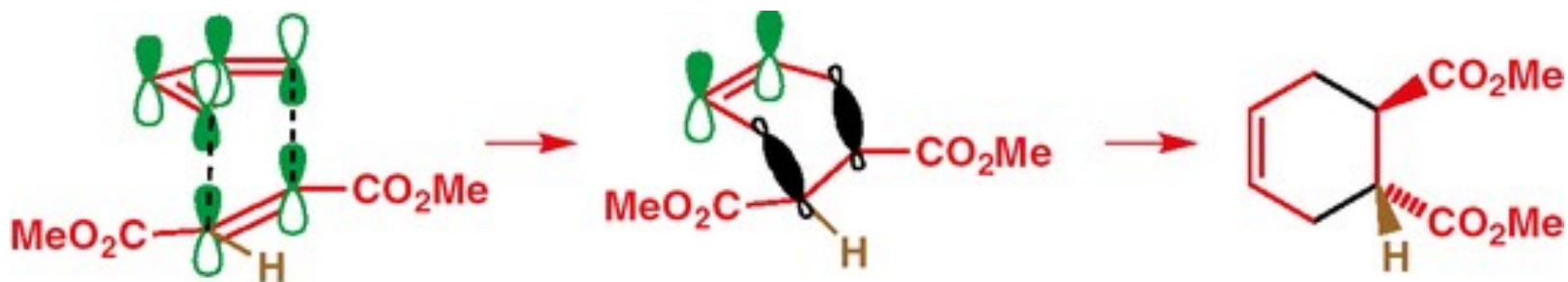
2.1. Diels-Alder Reaktion

Stereoselektivität: stereospezifische Reaktion

- Einfluß des Dienophils



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



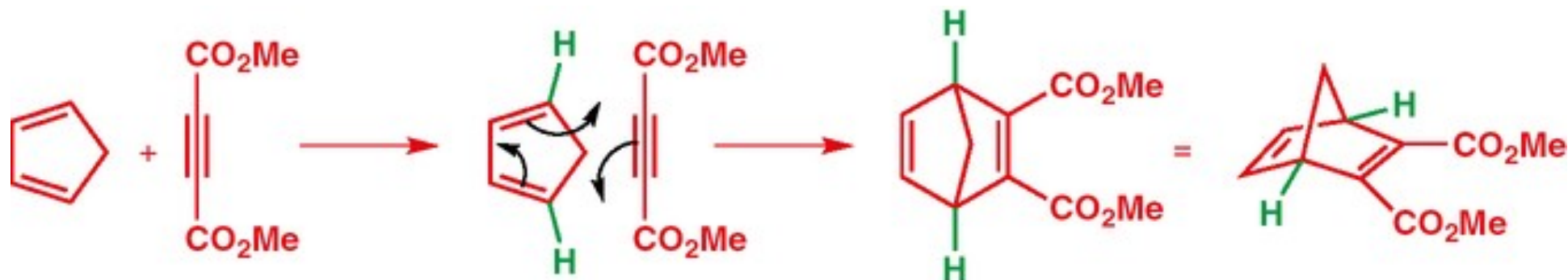
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

2. Cycloadditionen

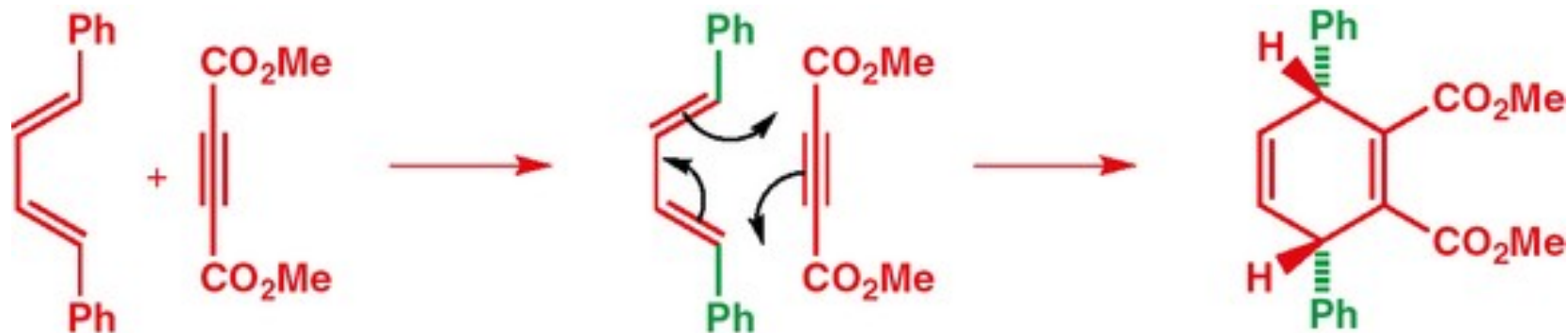
2.1. Diels-Alder Reaktion

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



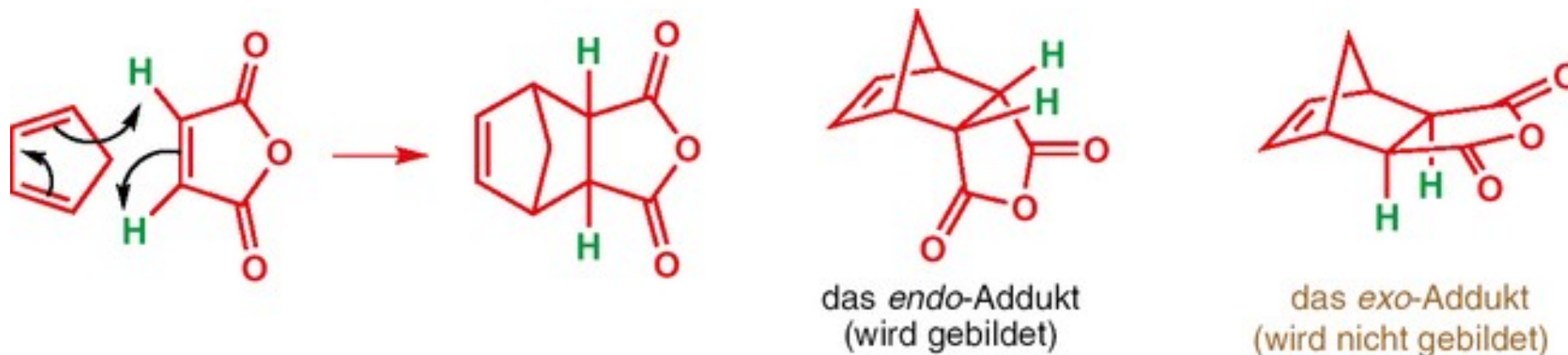
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

2. Cycloadditionen

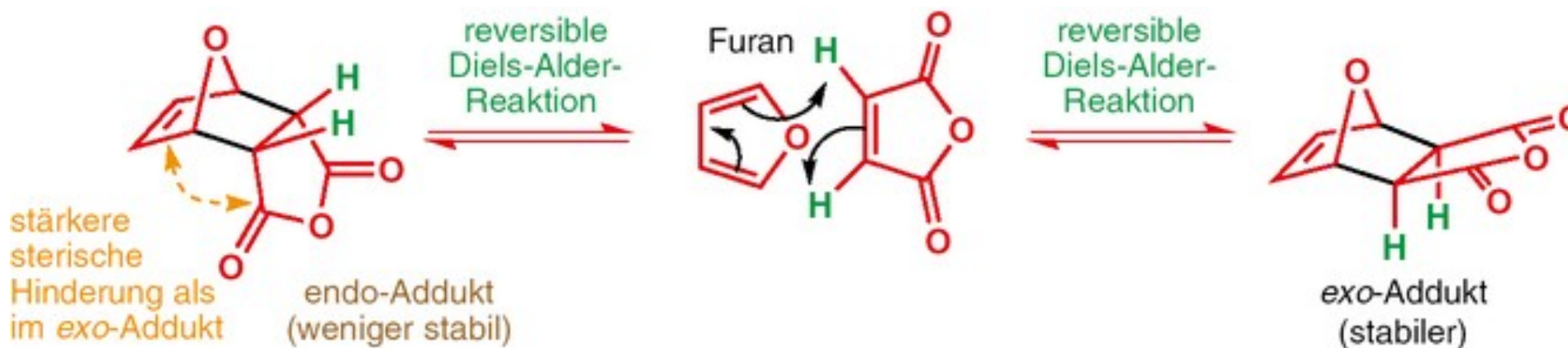
2.1. Diels-Alder Reaktion

Stereoselektivität: stereospezifische Reaktion

- Einfluß von beiden = *endo*-Regel



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



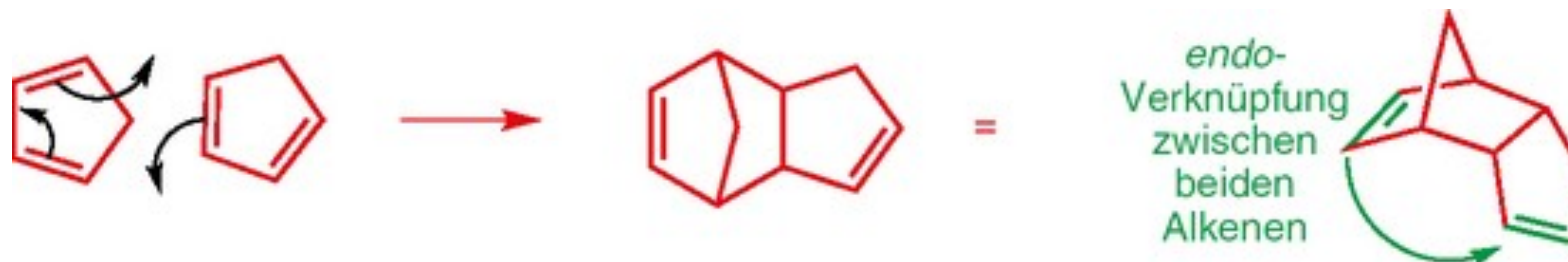
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

2. Cycloadditionen

2.1. Diels-Alder Reaktion

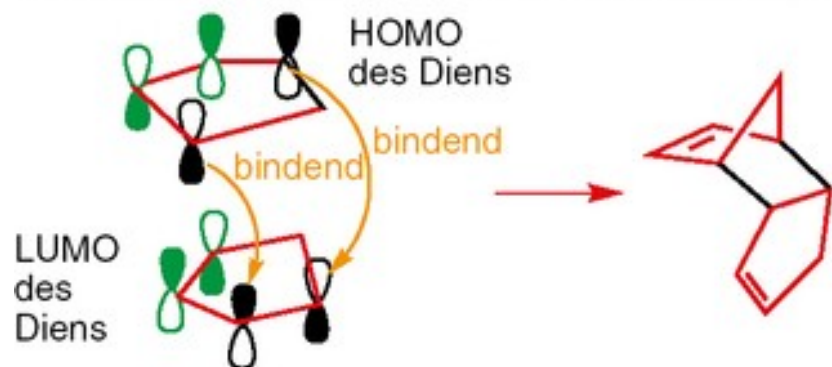
Stereoselektivität: stereospezifische Reaktion

- Einfluß von beiden = *endo*-Regel



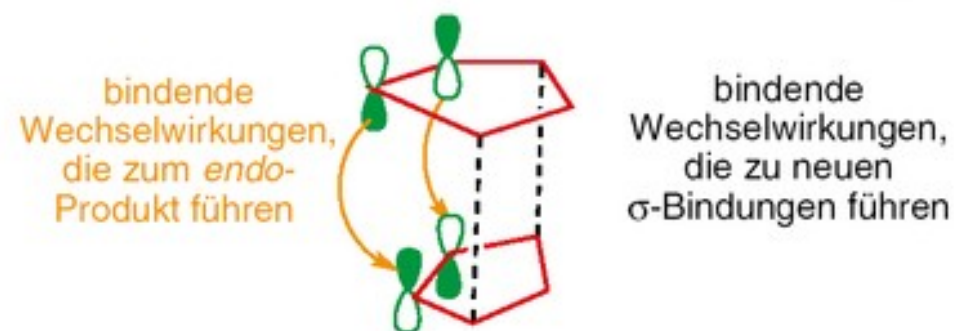
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

Orbitalwechselwirkungen, die zu neuen Bindungen führen



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

Orbitalwechselwirkungen, die das *endo*-Produkt begünstigen

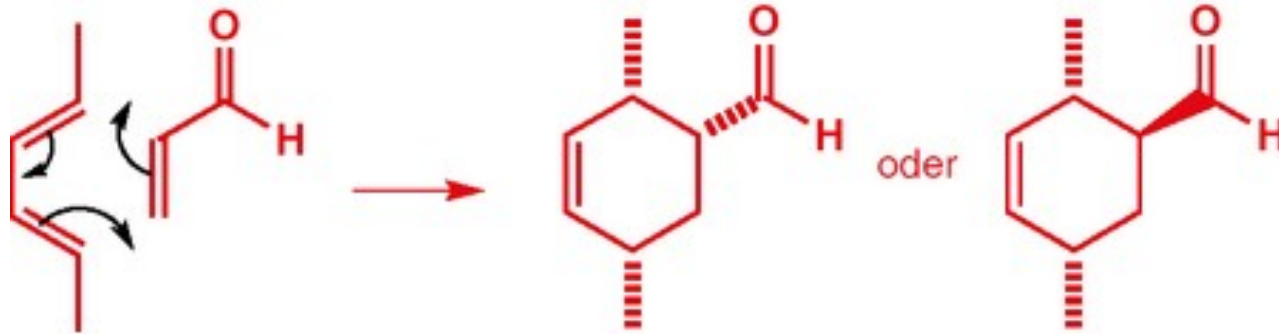


2. Cycloadditionen

2.1. Diels-Alder Reaktion

Stereoselektivität: stereospezifische Reaktion

- Einfluß von beiden = *endo*-Regel

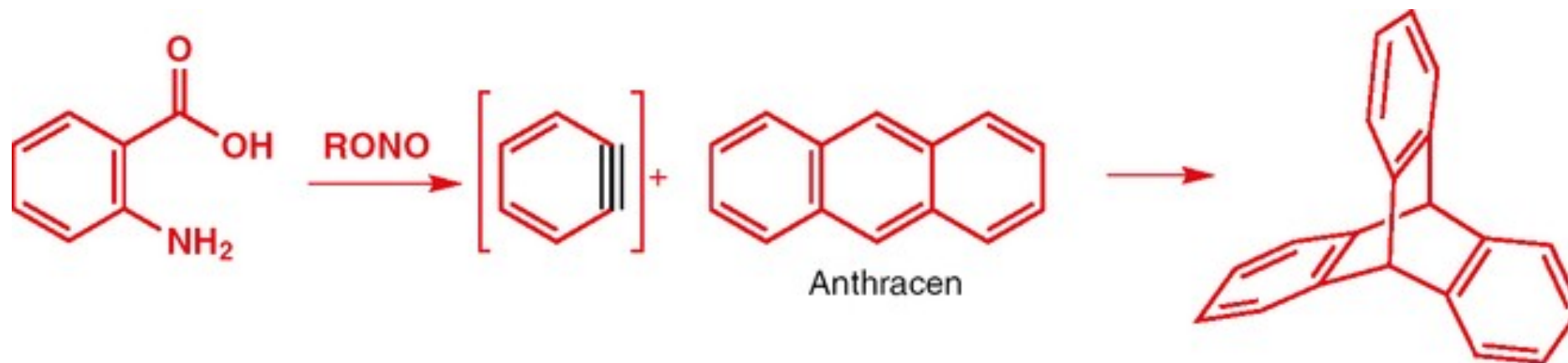


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

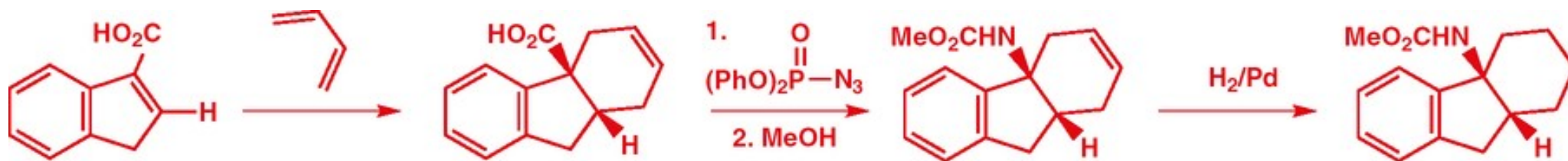
2. Cycloadditionen

2.1. Diels-Alder Reaktion

Beispiele:



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

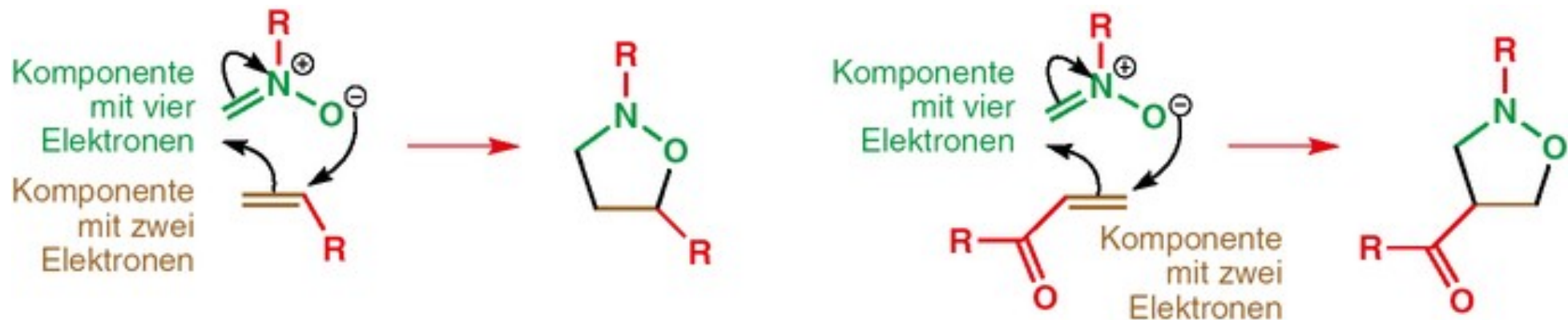


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

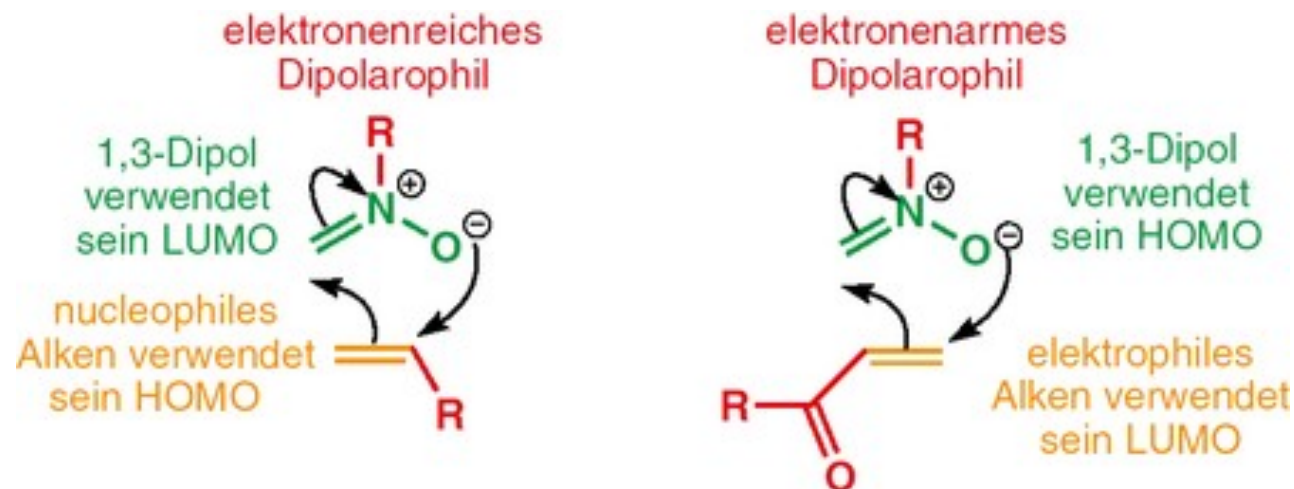
2. Cycloadditionen

2.2. Dipolare Cycloaddition

Zusammenfassung (mehr Info Heterocyclenvorlesung):



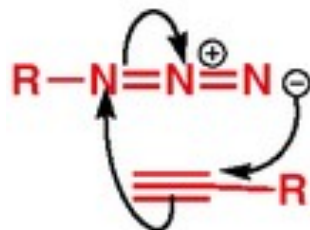
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



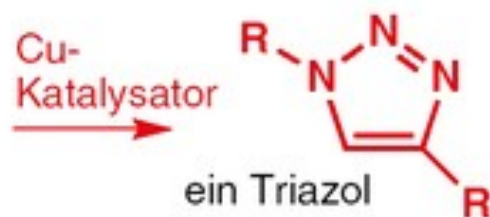
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

Zusammenfassung (mehr Info Heterocyclenvorlesung):

Cycloaddition eines Azids
und eines Alkyls



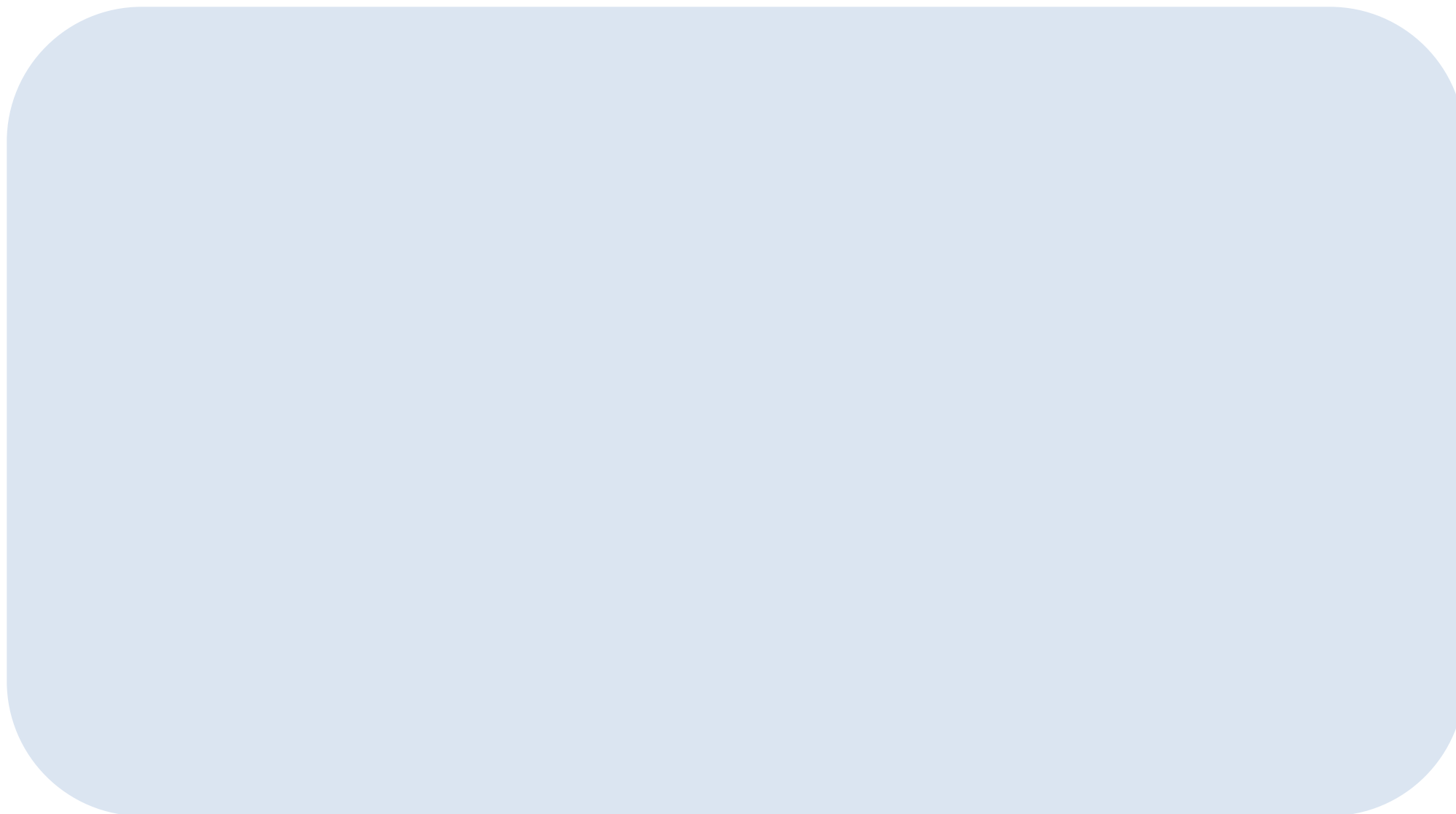
Click-Reaktion



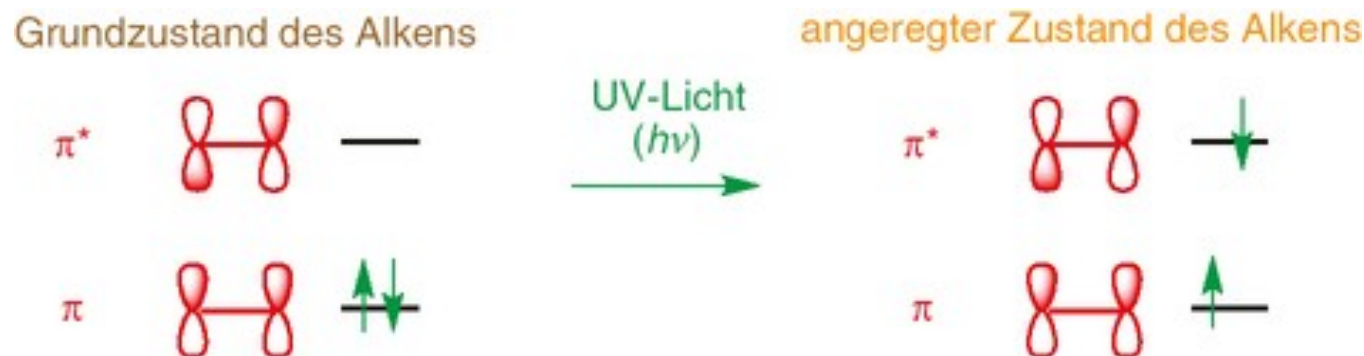
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

a) **Photochemische Reaktion:**

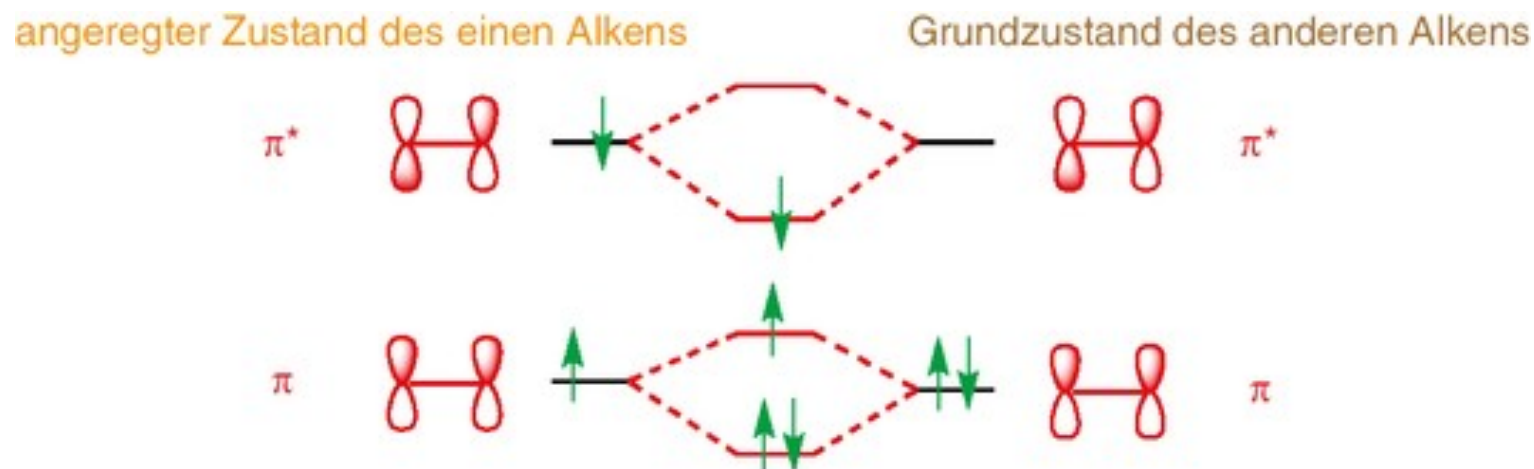
- FMO und Woodward-Hoffmann Analyse?



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

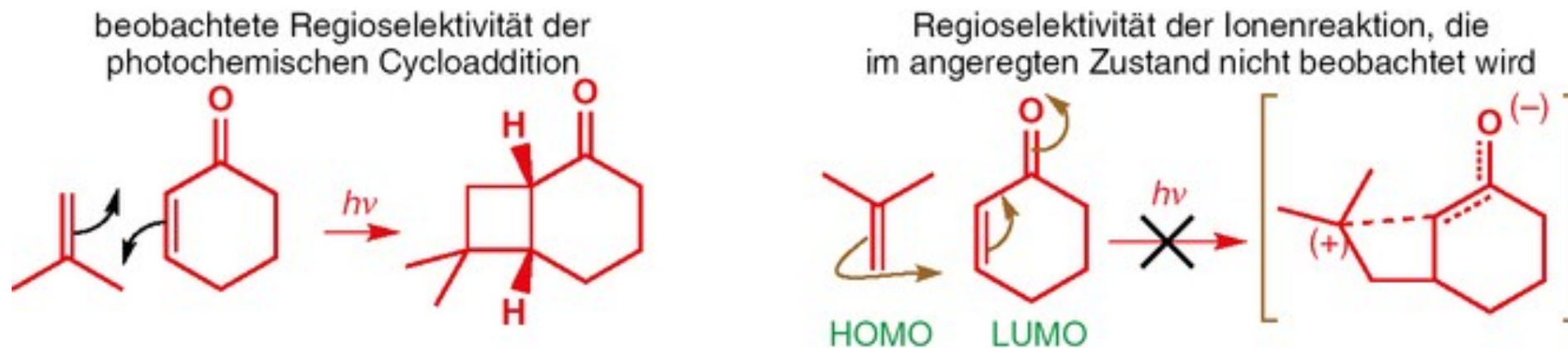
- retro-Reaktion ist nicht möglich, weil keine Photoanregung stattfinden kann (keine energetisch günstige Orbitale vorhanden)

2. Cycloadditionen

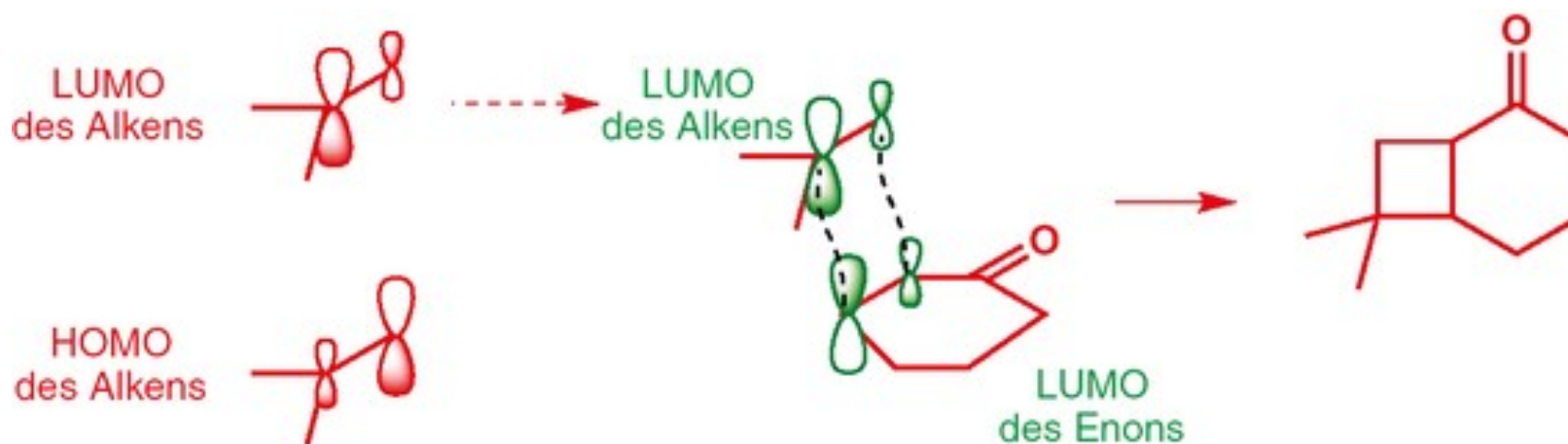
2.3. [2+2] Cycloaddition

a) Photochemische Reaktion:

- Regioselektivität:



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



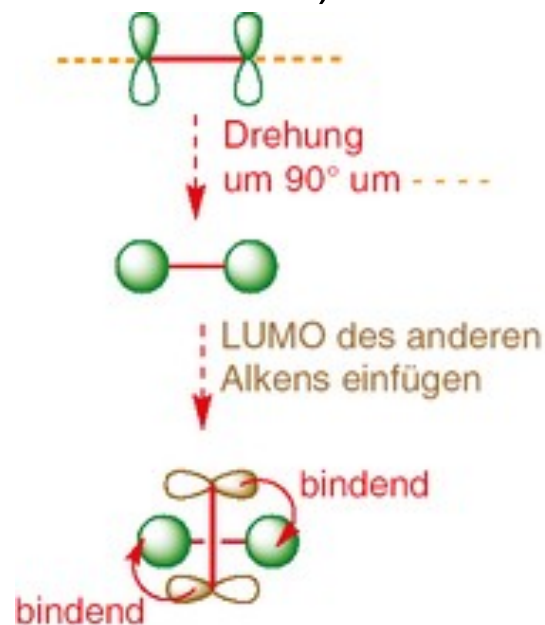
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

b) Thermische Reaktion:



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

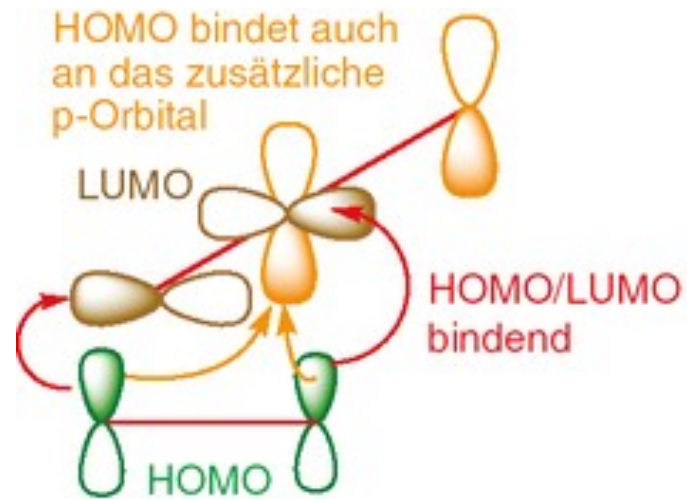
- in manchen Fällen (zB Keten + Imin) kein konzentrierter Mechanismus
- andere Erklärung:



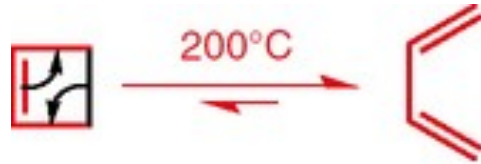
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

b) Thermische Reaktion:

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



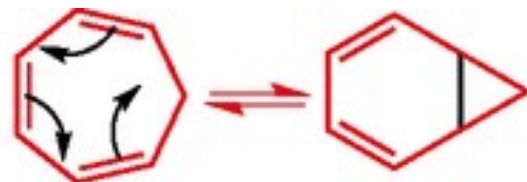
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



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



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



Cycloheptatrien Norcaradien

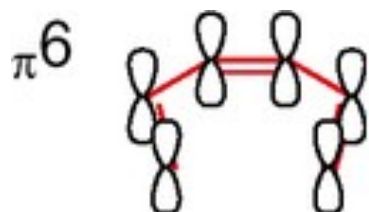
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

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

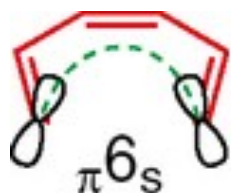
- Analyse 1:



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**

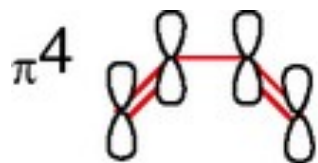
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

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

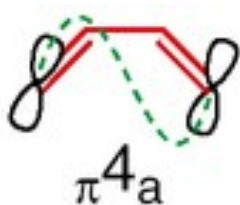
• Analyse 2:



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:

beide Methylgruppen drehen sich nach oben, damit sich die Orbitale überlappen können

eine Methylgruppe dreht sich nach oben und eine Methylgruppe dreht sich nach unten, damit sich die Orbitale überlappen können



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

disrotatorisch

konrotatorisch

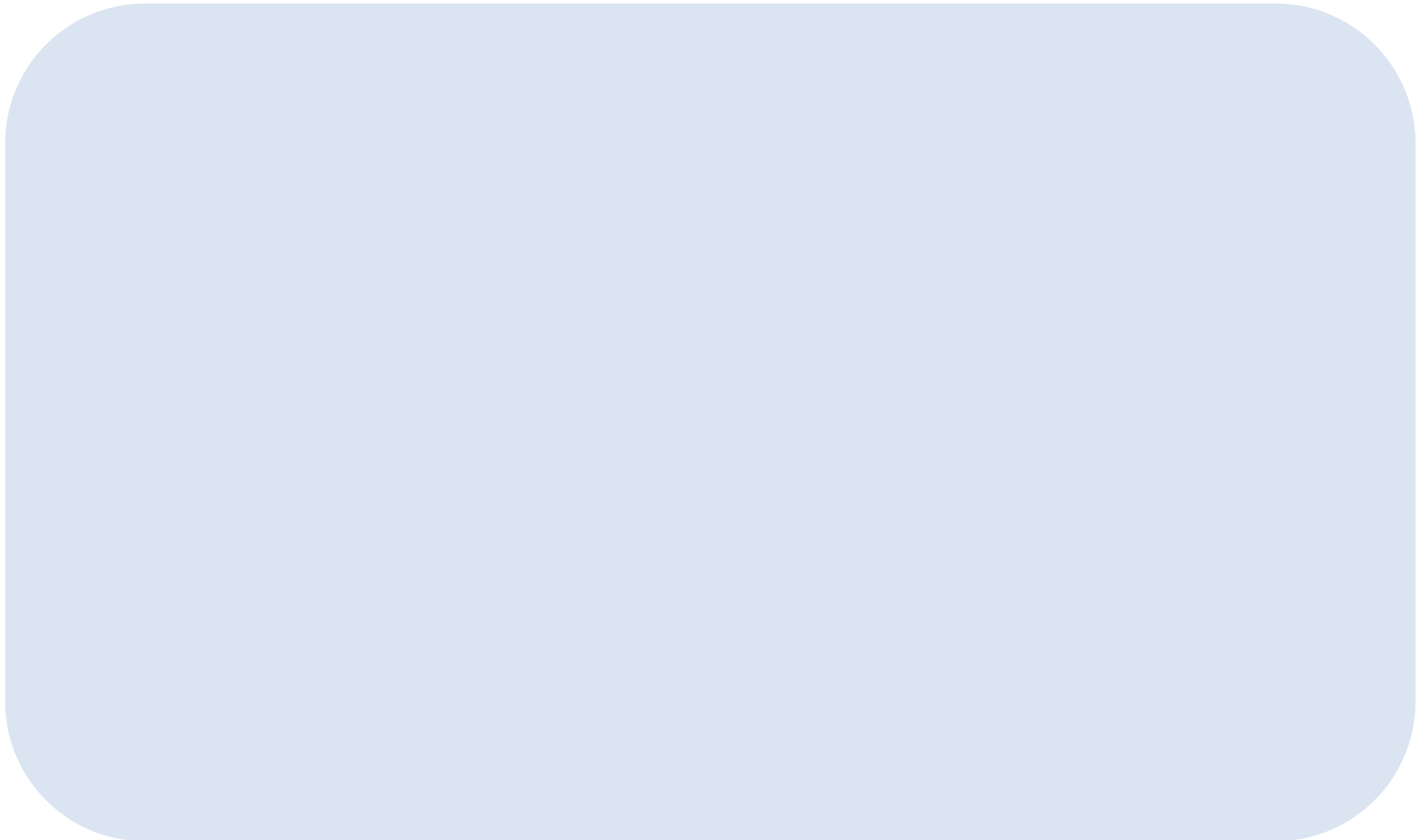
Regeln:

- 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



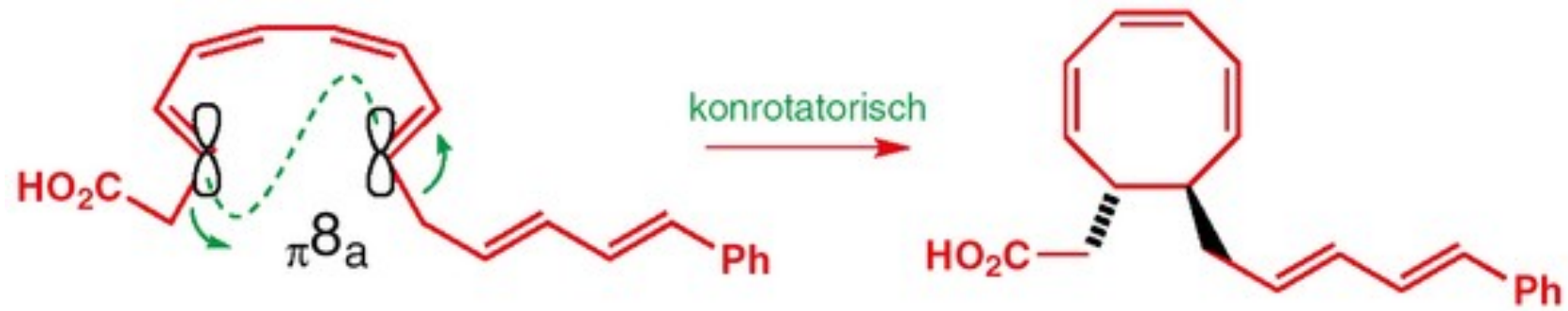
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

FMO kann trotzdem helfen

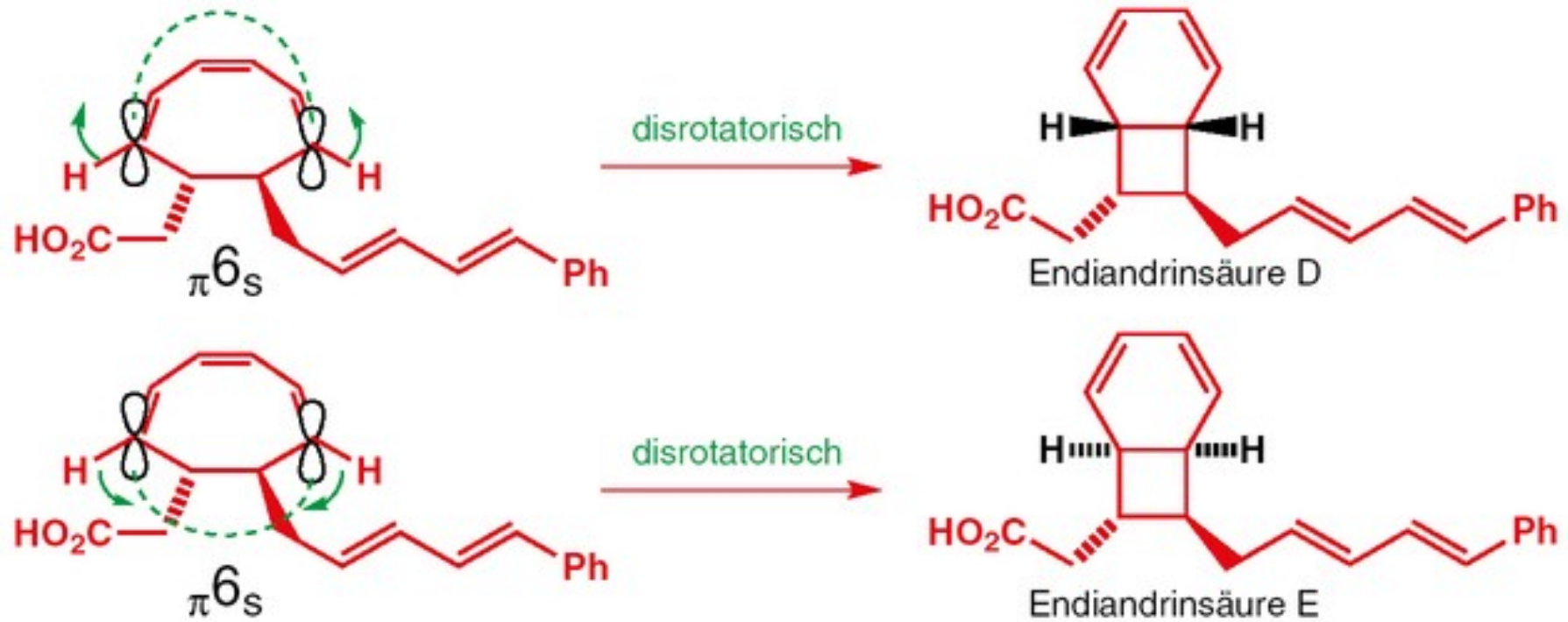


3. Elektrocyclische Reaktionen

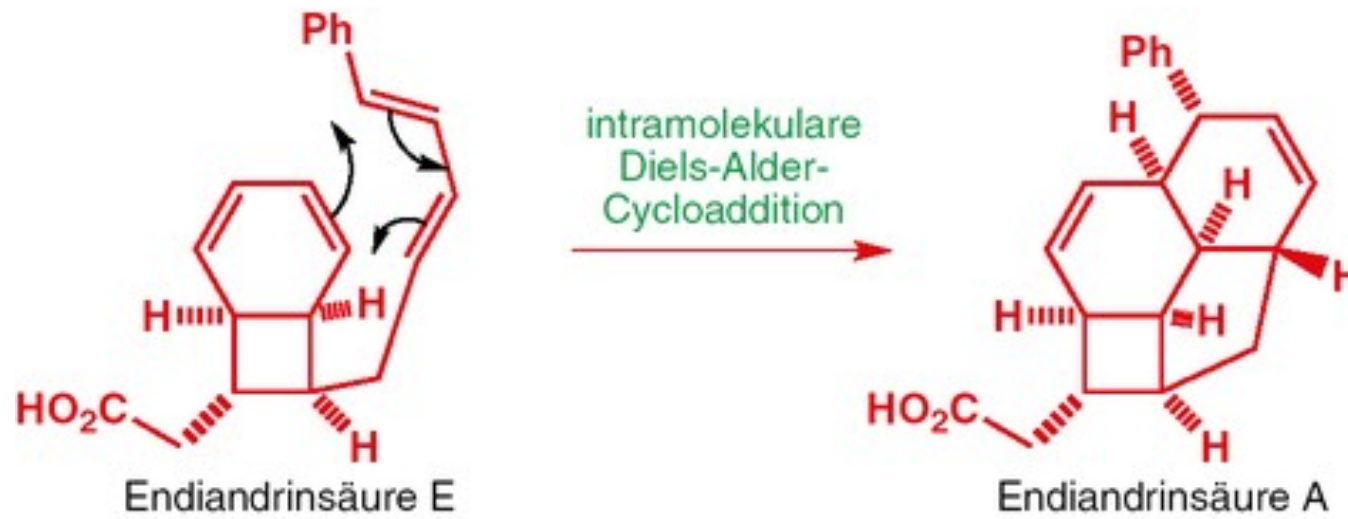
3.2. Thermische Reaktionen



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

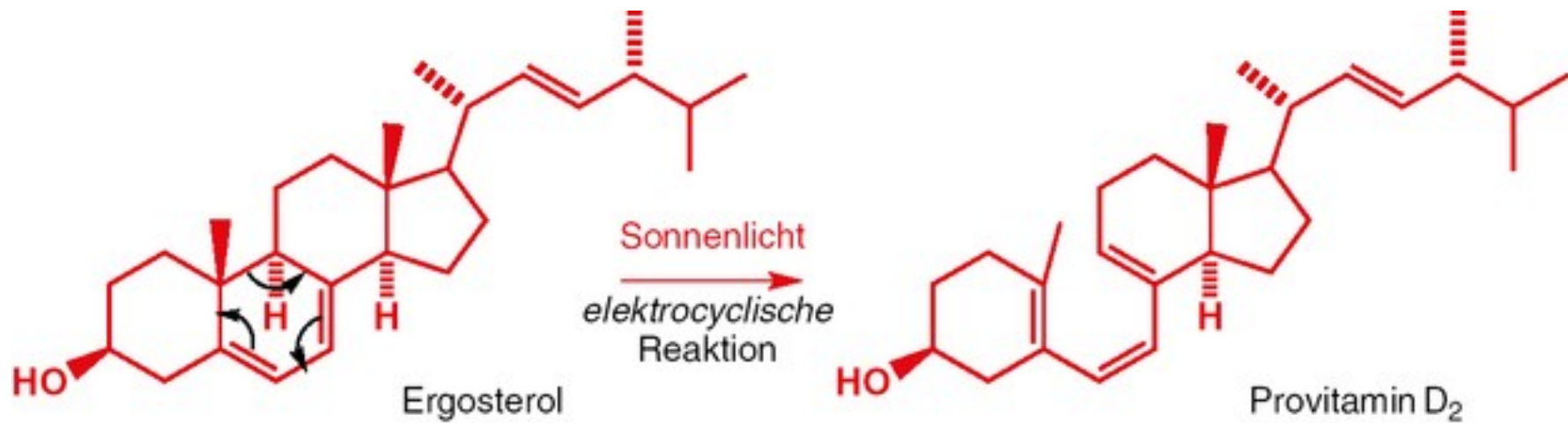


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

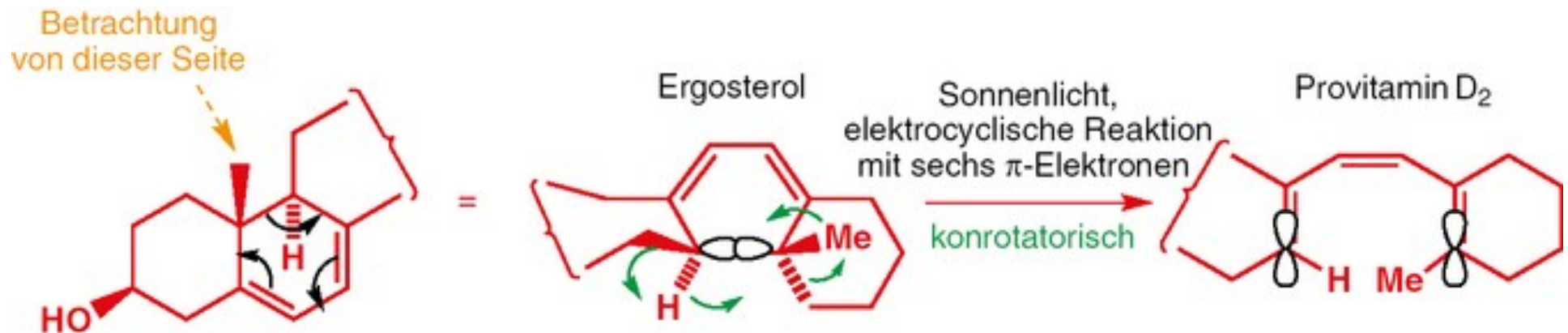


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

3. Elektrocyclische Reaktionen 3.3. Photochemische Reaktionen

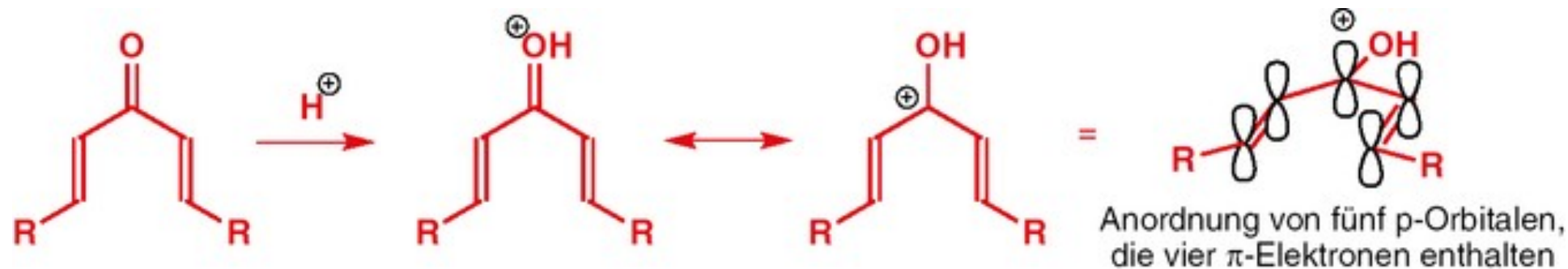


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

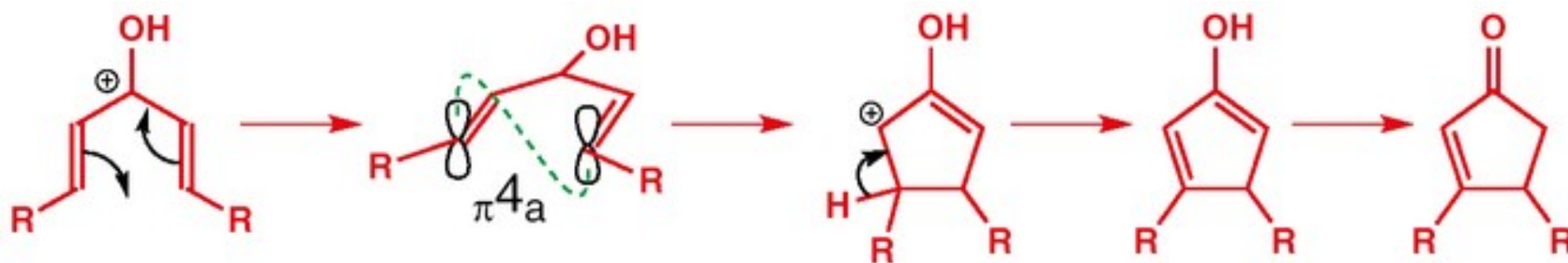


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

Nazarov Cyclisierung



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

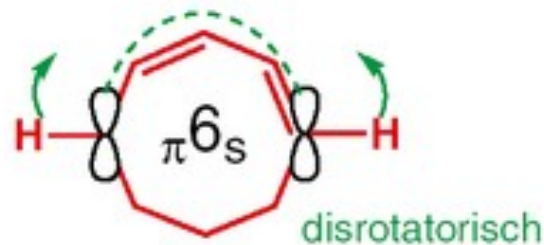


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

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?

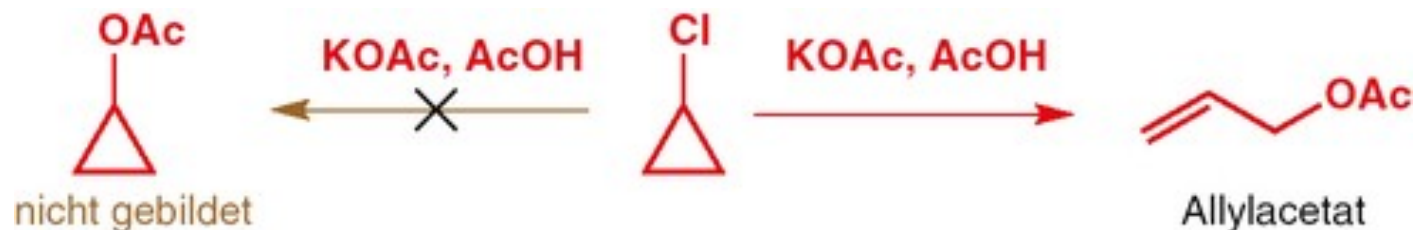
Kleine Ringe:



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

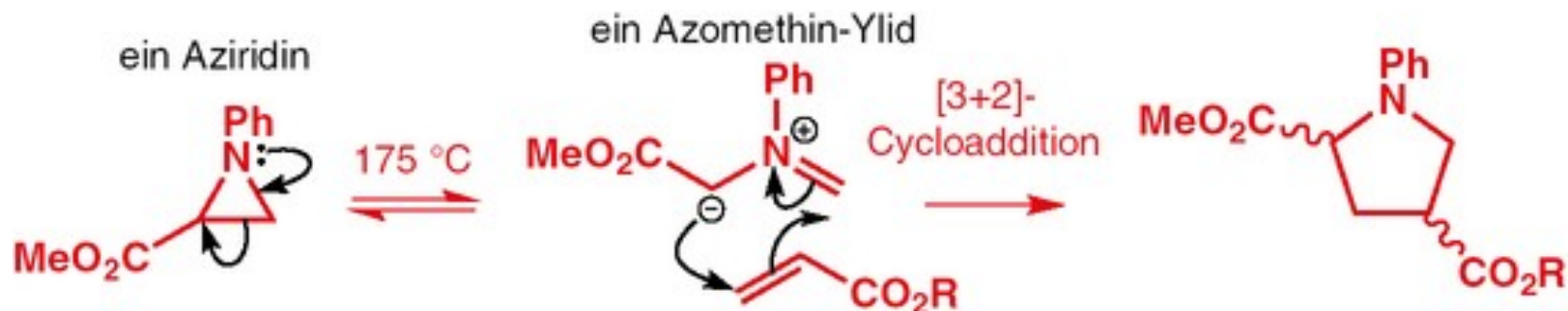


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

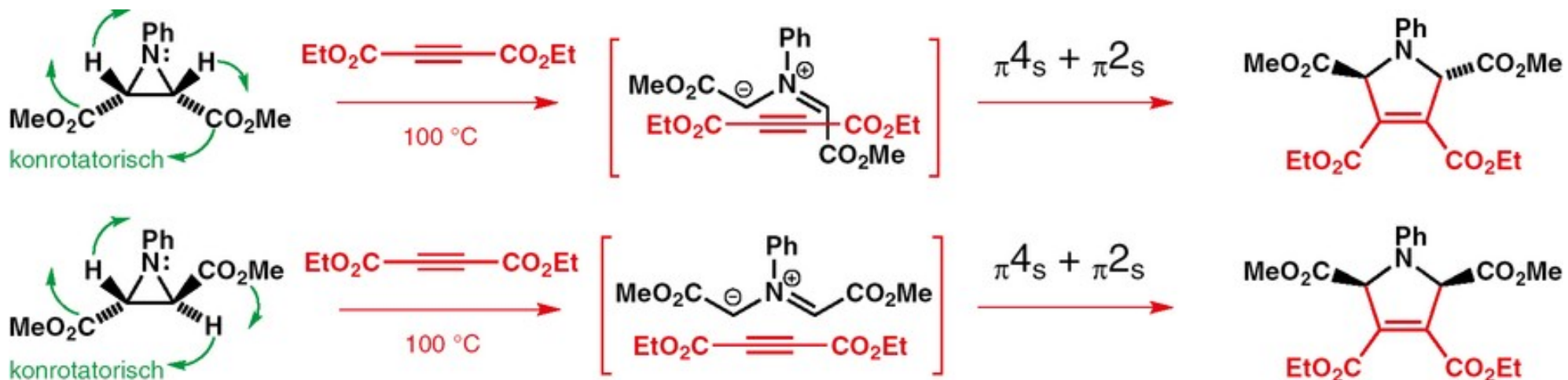


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

Kleine Ringe:



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



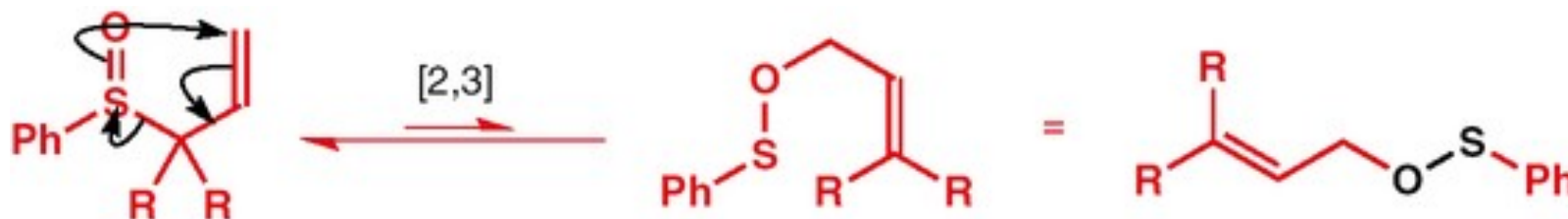
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

= 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



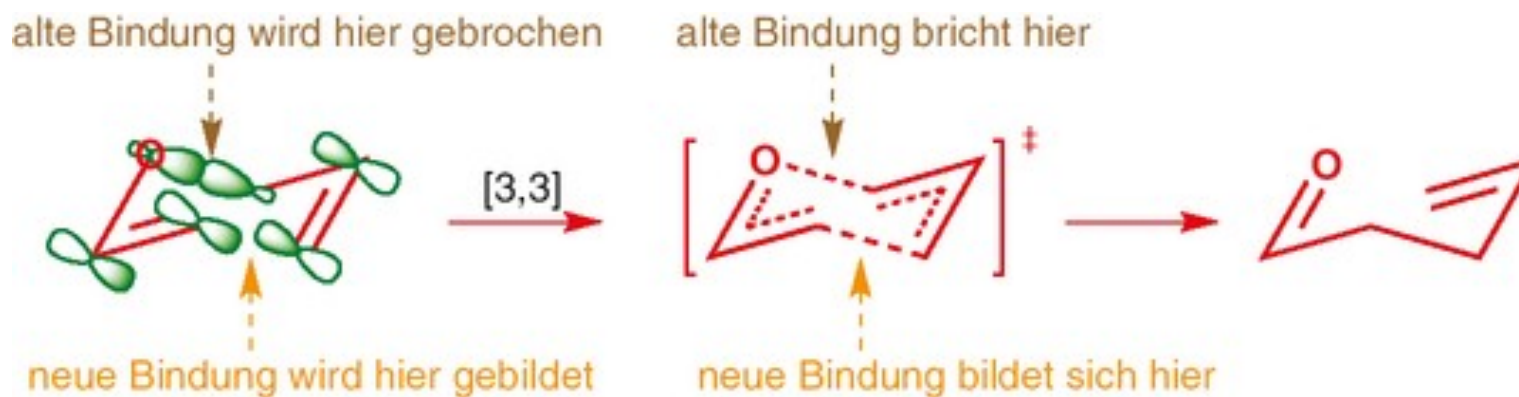
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- 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:



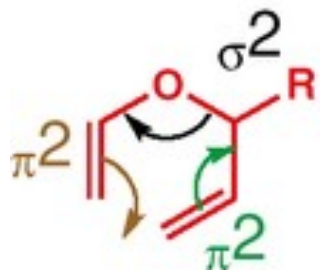
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- R äquatorial → *trans*-Doppelbindung



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

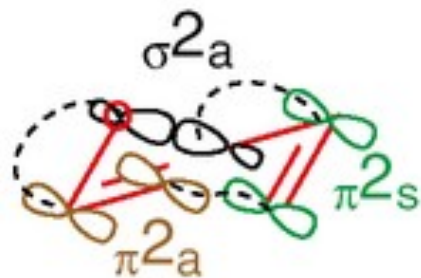
- Orbitalbeschreibung: besser mit Woodward-Hoffmann Regeln



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



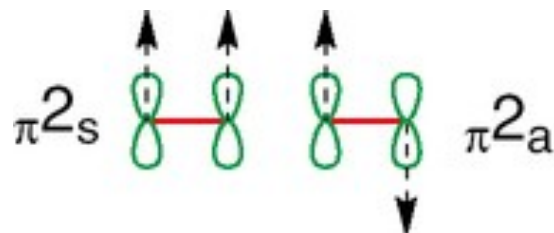
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



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:



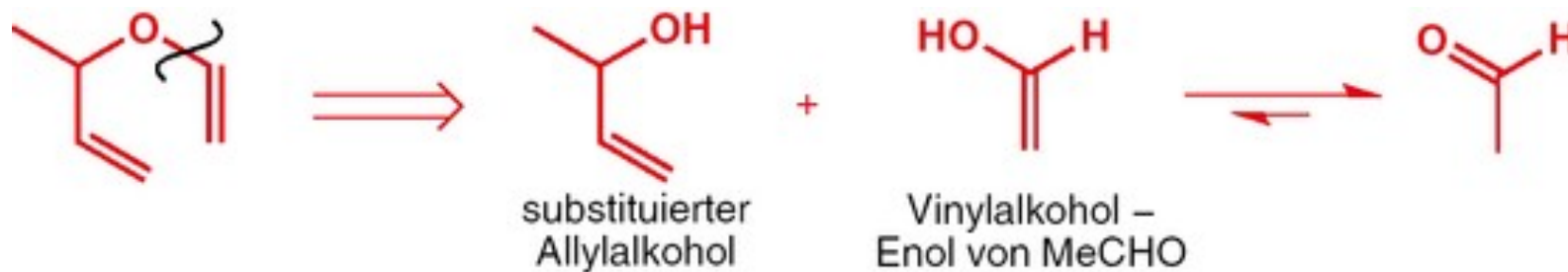
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- 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:

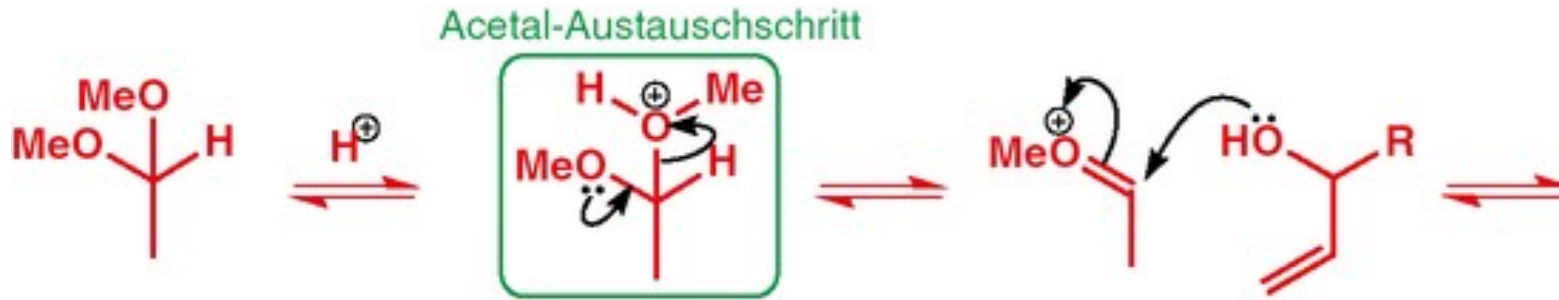


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

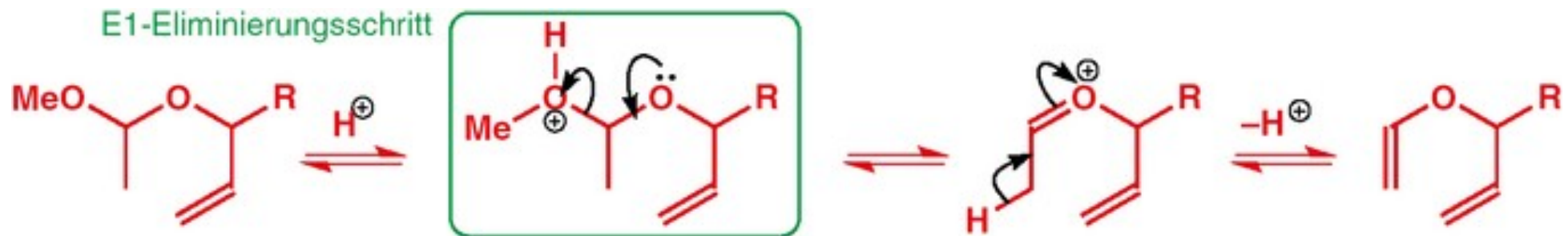
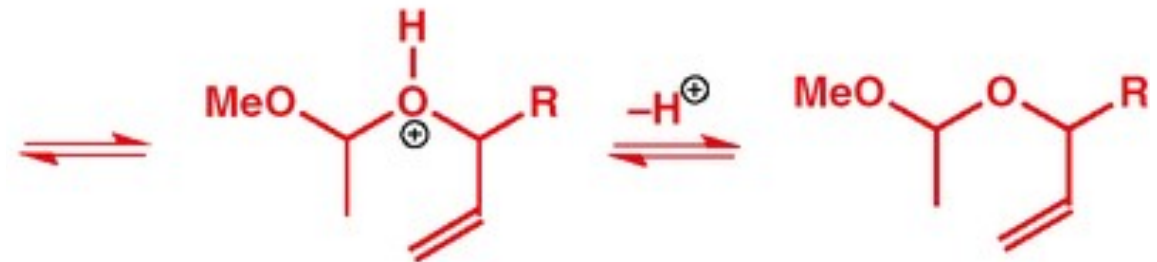
4. Sigmatrope Umlagerungen

4.2. [3,3] Umlagerungen

- Claisen-Umlagerung:
 - Lösung Synthese Edukt:



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

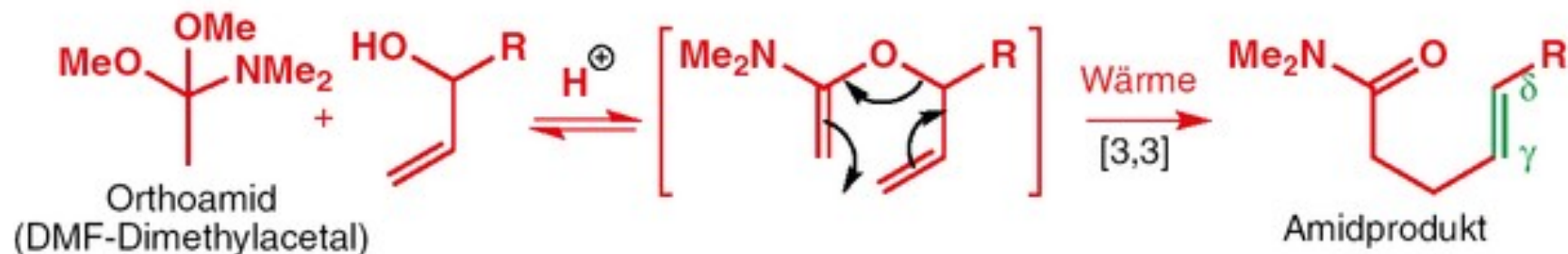
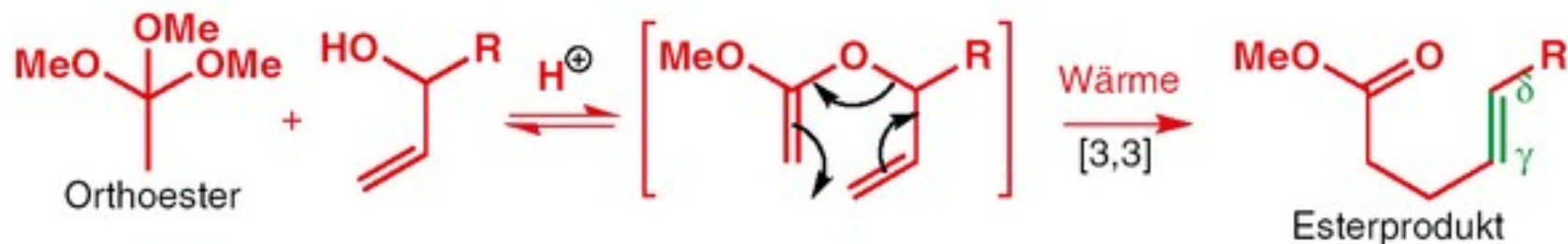
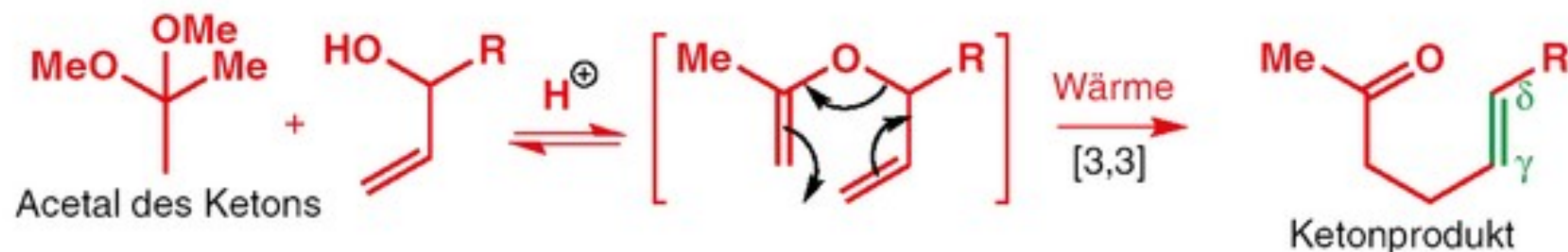
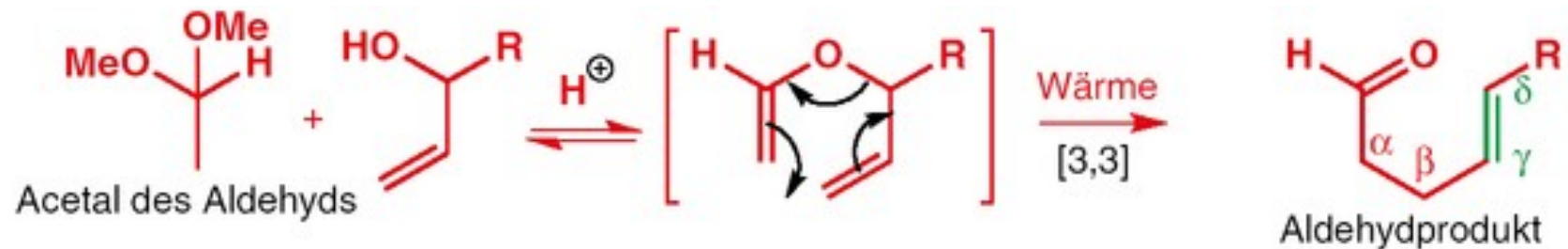


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

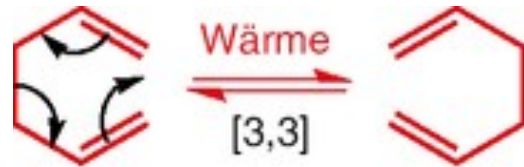
4. Sigmatrope Umlagerungen

4.2. [3,3] Umlagerungen

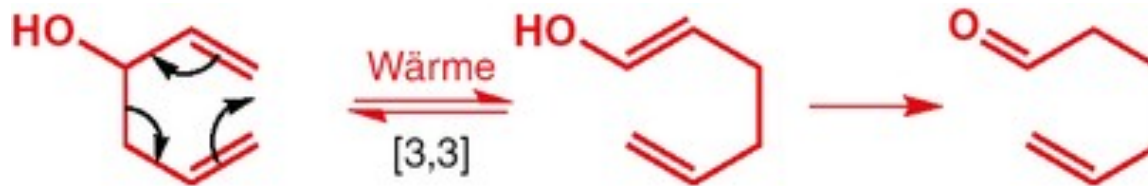
- Claisen-Umlagerung: Synthese Edukte:



- Cope-Umlagerung:

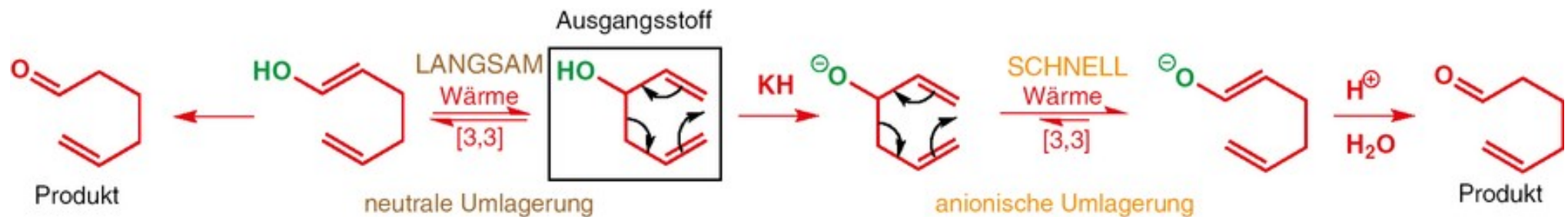


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



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:

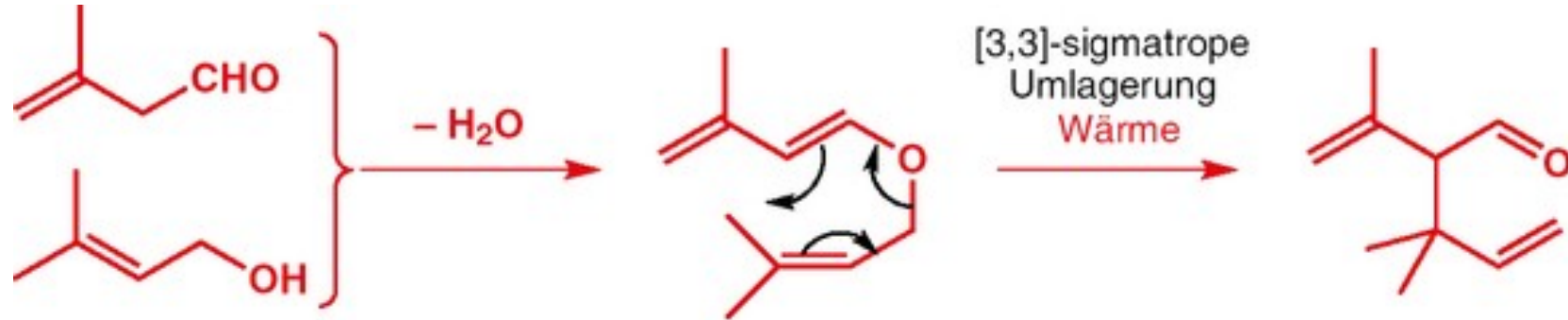


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

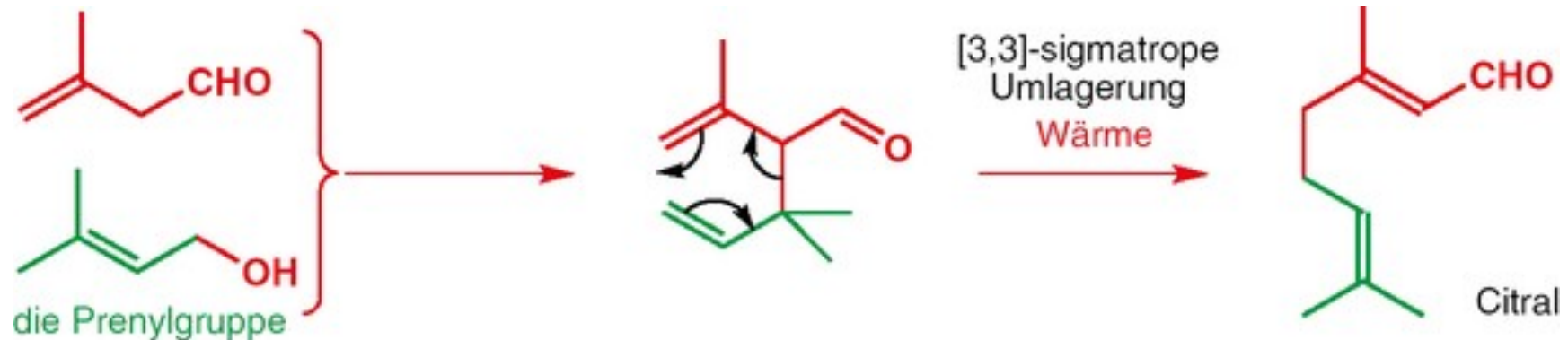
4. Sigmatrope Umlagerungen

4.2. [3,3] Umlagerungen

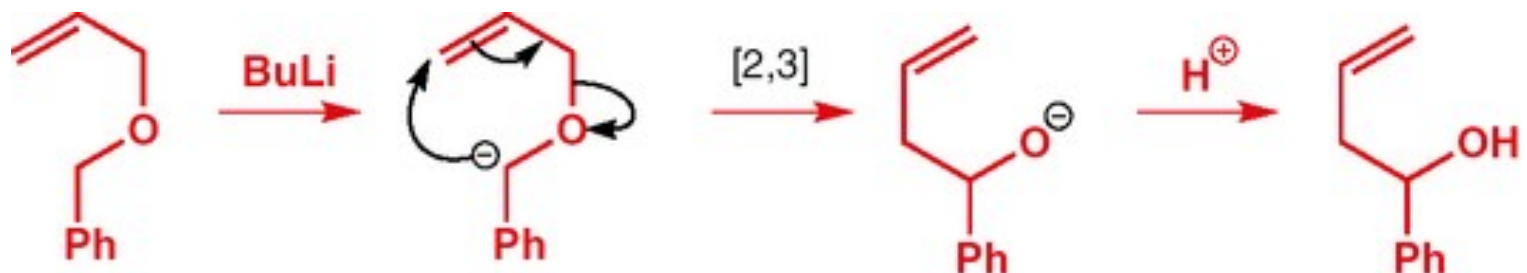
- Produktion von Citral (Intermediat für Vitamin A Herstellung):



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

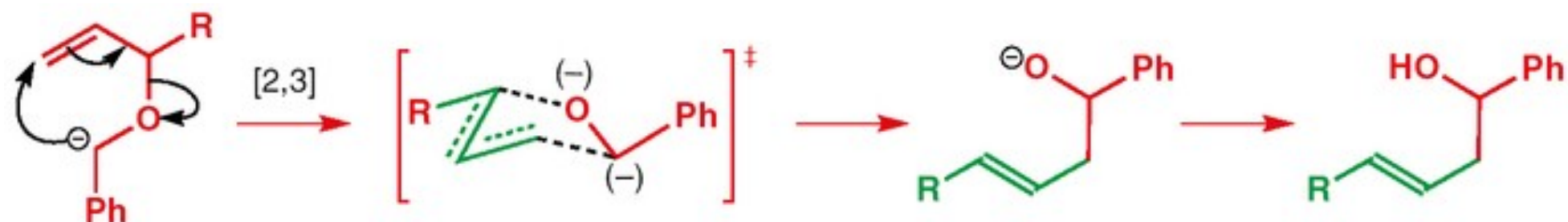


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013



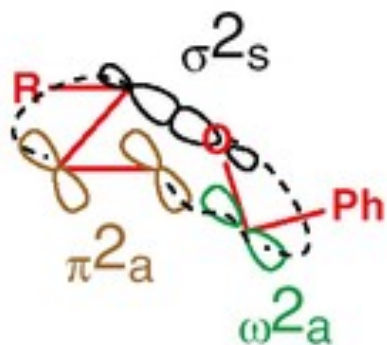
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- Übergangszustand:

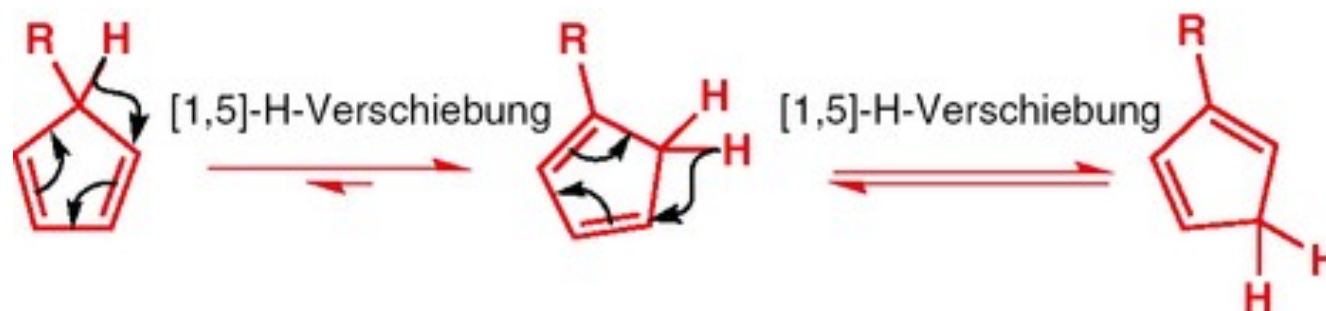


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- Orbitale:

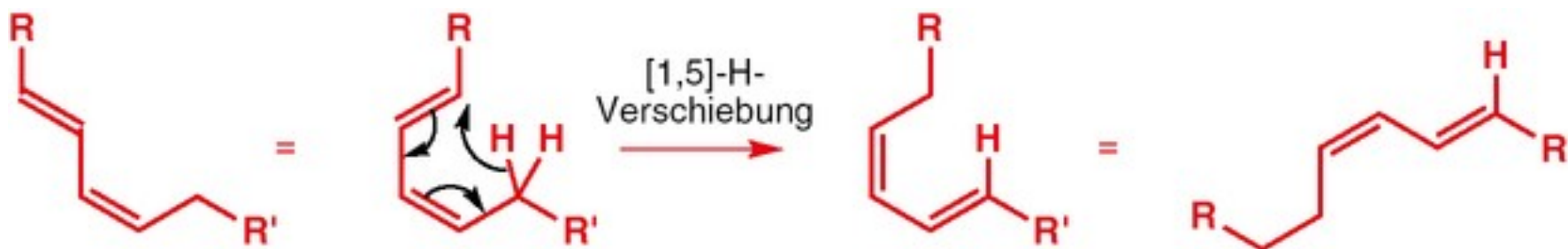


- [1,5]-H-Verschiebung von Cyclopentadienen:



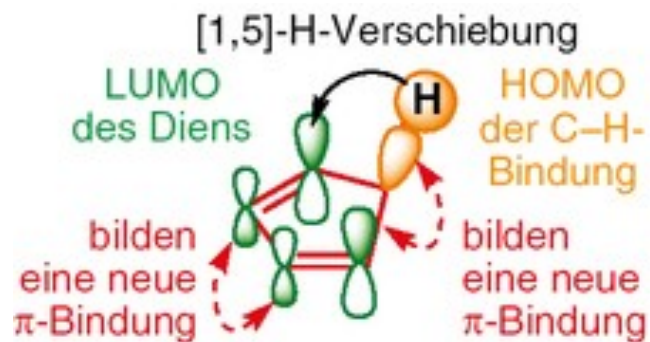
Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- problematisch, wenn man alkylierte Cyclopentadiene in der DA Reaktion verwenden möchte (3 Produkte)
- [1,5]-H-Verschiebung von anderen Dienen:

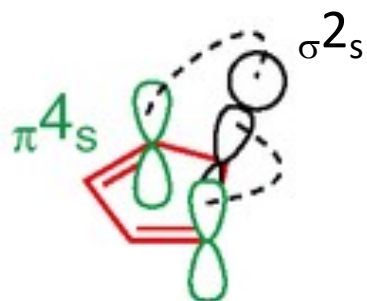


Aus: Clayden, Greeves, Warren, *Organische Chemie* 2. Aufl., © Springer-Verlag 2013

- Orbitalbeschreibung : FMO and WH Regeln



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

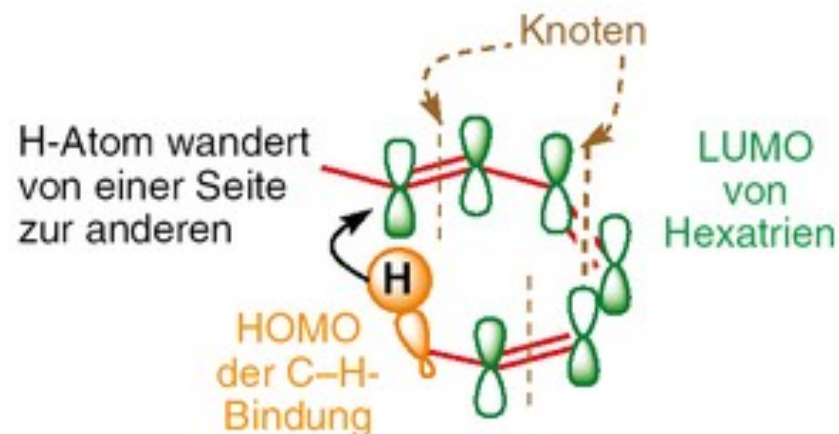


eine $(4q+2)_s$ und keine $(4r)_a$ Komponente = Gesamt 1 \rightarrow
thermisch erlaubt

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

- Orbitalbeschreibung : [1,7] thermisch antarafacial erlaubt

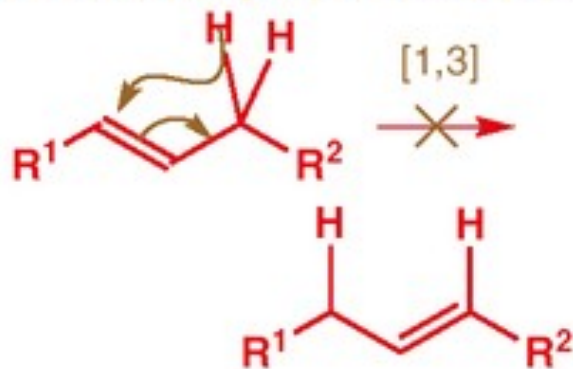
erlaubte und mögliche antarafaciale [1,7]-H-Verschiebung



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

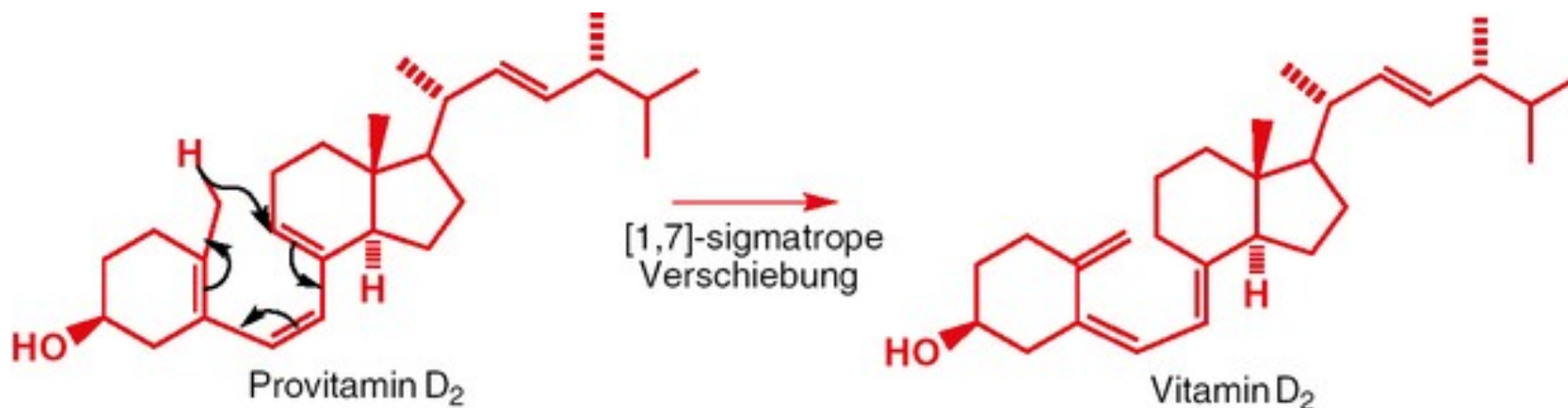
- Orbitalbeschreibung : [1,3] thermisch antarafacial erlaubt, aber nicht möglich

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.