

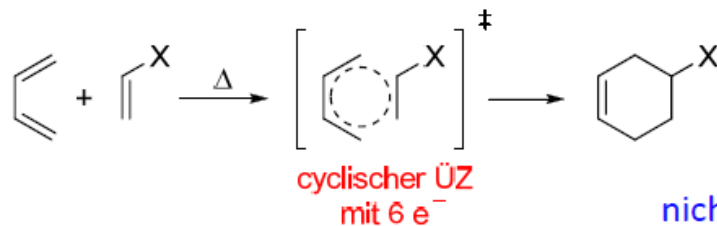
Pericyclische Reaktionen

Vorlesung OC-V

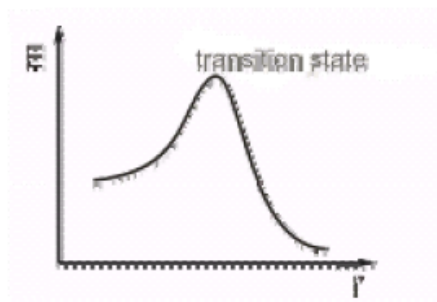
Definition Pericyclische Reaktion

= Reaktionen, die *konzentriert* über einen *einzigsten cyclischen Übergangszustand* (d.h. keine Zwischenstufen) verlaufen und bei denen eine *kontinuierliche Umordnung von Elektronen* stattfindet.

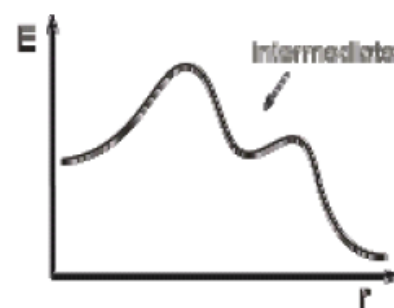
Beispiel: Diels-Alder



konzentriert

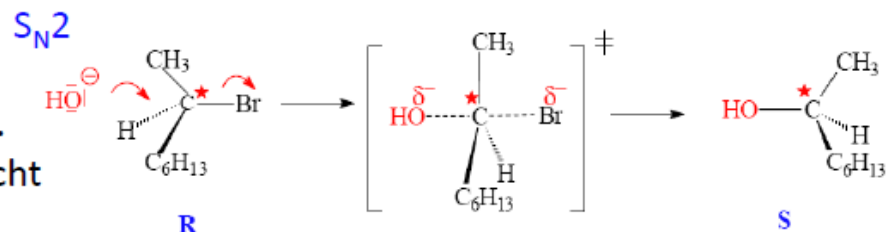


nicht-konzentriert = mehrstufig



Achtung:

- nicht jede konzentrierte Reaktion ist eine pericyclische Reaktion: Gegenbeispiel S_N2 , E2 etc.
- pericyclische Reaktionen sind konzentriert aber nicht notwendigerweise synchron (= gleichzeitige und gleichmäßige Veränderung aller Bindungen)



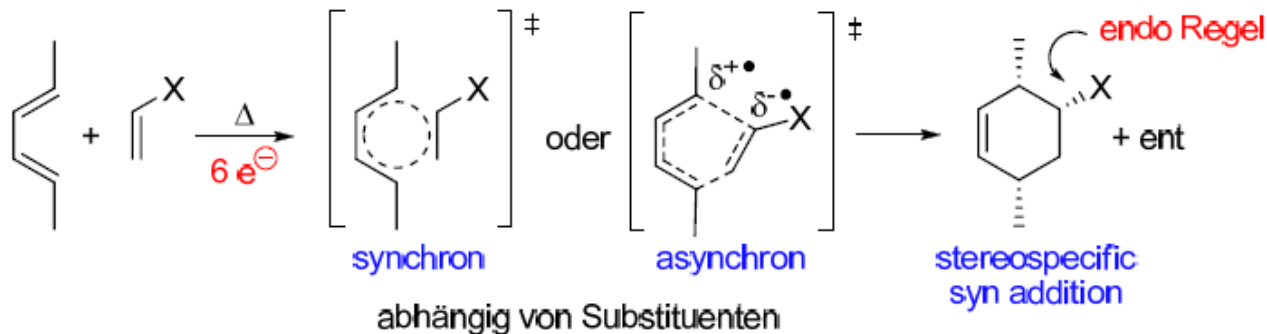
konzentriert, aber nicht cyclisch

Merkmale pericyclischer Reaktionen

Merkmale pericyclischer Reaktionen:

- wenigstens ein Reaktand hat ein π -Elektronensystem
- σ -Bindungen werden gebildet (oder gebrochen) auf Kosten von π -Bindungen
- Zahl der beteiligten Elektronen ist entscheidend
- pericyclische Reaktionen sind **stereospezifisch**
- pericyclische Reaktionen können **thermisch** oder **photochemisch** ablaufen, aber der Reaktionsverlauf unterscheidet sich je nach Bedingungen

Beispiel: Diels-Alder-Reaktion



stereospezifisch = aus einem stereochemisch definierten Edukt bildet sich nur eines von zwei oder mehr möglichen stereoisomeren Produkten

Beispiele für pericyclische Reaktionen waren lange bekannt, aber ihr genauer Ablauf war viele Jahre unverstanden („no mechanism reaction“). Erst Woodward & Hoffman gelang eine allgemeingültige Erklärung (1965) → **Woodward-Hoffmann-Regeln**

Vorlesung OC-V

Kategorien pericyclischer Reaktionen

Es gibt 5 Typen pericyclischer Reaktionen:

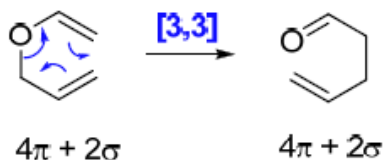
- Elektrocyclische Reaktionen
- Cycloadditionen
- Sigmatrope Verschiebungen
- Cheletrope Reaktionen
- Gruppenübertragungsreaktionen

elektrocyclische Reaktion



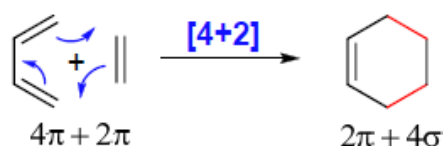
Umwandlung π -Bindung eines konjugierten π -Systems in eine σ -Bindung und umgekehrt (Ringschluss bzw. Ringöffnung).

sigmatrope Umlagerung



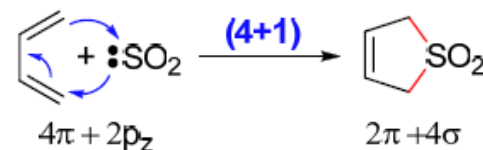
Eine σ -Bindung wandert entlang eines konjugierten π -Systems. Anzahl an σ - und π -Bindungen bleibt gleich.

Cycloaddition



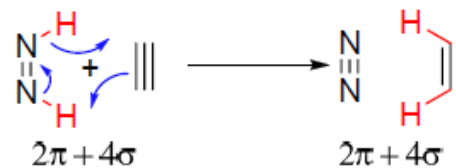
Verknüpfung zweier unabhängiger π -Systeme über 2 σ -Bindungen unter Verlust von 2 π -Bindungen. Rückreaktion: Cycloreversion

cheletrope Reaktion



Spezialfall der Cycloaddition/-reversion. 2 Bindungen an einem Atom werden geknüpft/gebrochen

Gruppenübertragungsreaktionen



Diimin-Reduktion

Eine oder mehrere Gruppen werden unter Umordnung, Ausbildung und/oder Aufgabe von π - und σ -Bindungen übertragen

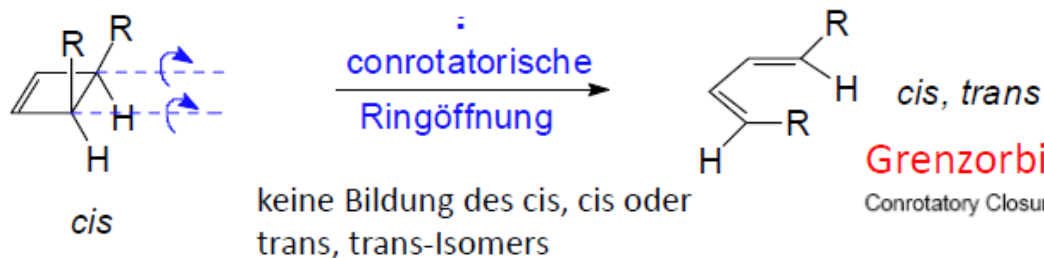
Achtung: Richtung der Elektronenpfeile hat keine Bedeutung (anders herum geht genauso)

Vorlesung OC-V

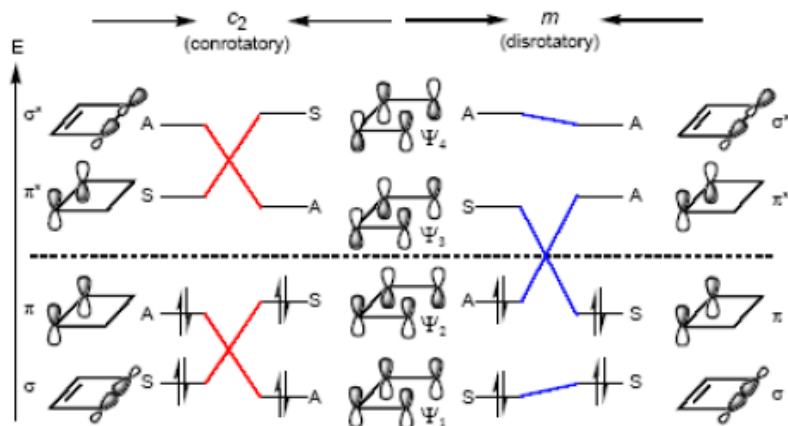
Erklärungsmodelle

Pericyclische Reaktionen folgen genauen Regeln

Beispiel:



Erhalt der Orbitalsymmetrie



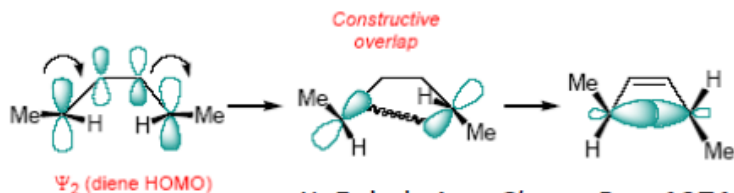
R. B. Woodward, R. Hoffmann:
Angew. Chem. **1969**, *81*, 797-870

Erklärungsmodelle

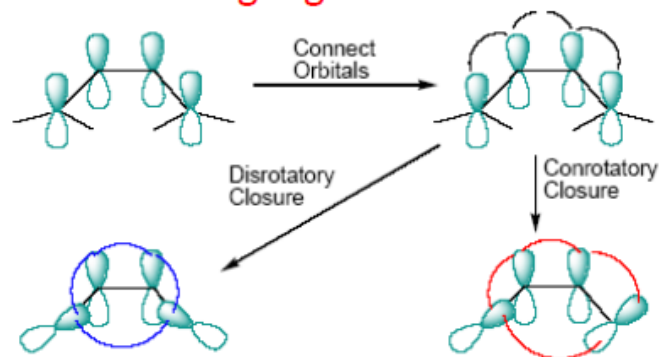
- Erhalt der Orbitalsymmetrie
- Grenzorbitalmodelle
- Theorie des aromatischen Übergangszustandes

Grenzorbitalmodelle

Conrotatory Closure: (Allowed and observed)



Aromatische Übergangszustände



H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 272-280;
 M. J. S. Dewar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 761-776.

Vorlesung OC-V

Orbitalwechselwirkungen entscheiden

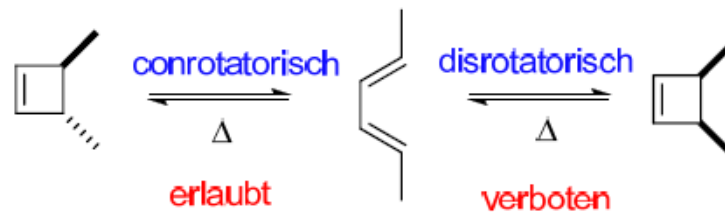
Allen Erklärungsmodellen ist eines gemeinsam:

Der cyclische 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 der Reaktion

Man unterscheidet zwischen **erlaubten** und **verbotenen Reaktionen**

Verboten bedeutet dabei nur, dass die Reaktion eine höhere Aktivierungsenergie aufweist.



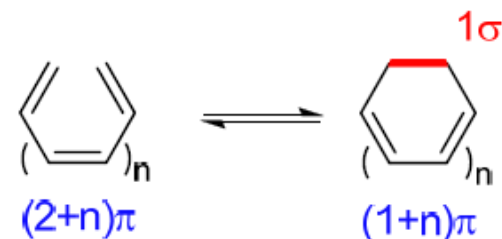
Neben qualitativen Vorhersagen („erlaubt“ oder „verboten“), erlauben die Modelle teilweise auch die Vorhersage von Regioselektivitäten oder relativen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Vorlesung OC-V

Fallstudie: Cyclobuten-Ringöffnung

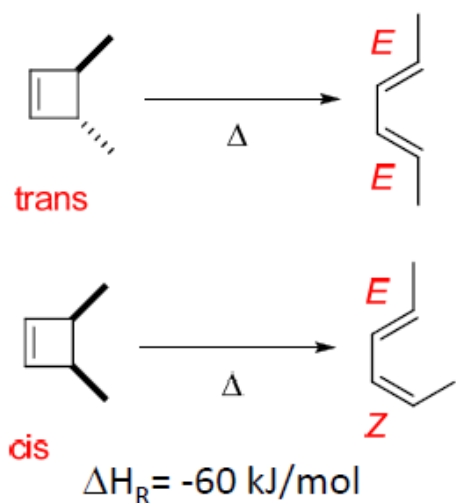
Definition: elektrocyclische Reaktion (IUPAC)

A *molecular rearrangement* that involves the formation of a σ -bond between the termini of a fully *conjugated* linear π -electron system (or a linear fragment of a π -electron system) and a decrease by one in the number of π -bonds, or the reverse of that process.



Historisch führte insbesondere die Untersuchung elektrocyclischer Reaktionen und ihrer ausgeprägten Stereospezifität zur Formulierung der Woodward-Hoffmann-Regeln.

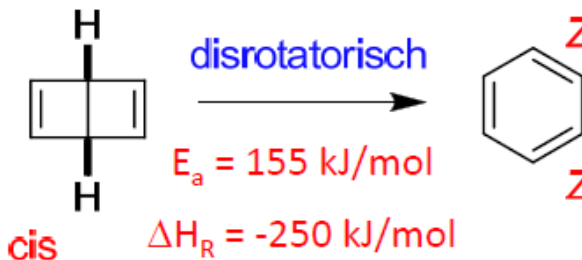
Die **Cyclobuten-Ringöffnung** verläuft streng **konrotatorisch**



Die disrotatorische Ringöffnung ist thermisch verboten und kann nur bei sehr stark exothermen Reaktionen erzwungen werden.
→ Diese Reaktionen sind dann aber kinetisch extrem gehemmt

Dewar-Benzol

$\tau_{1/2} = 3 \text{ d}$



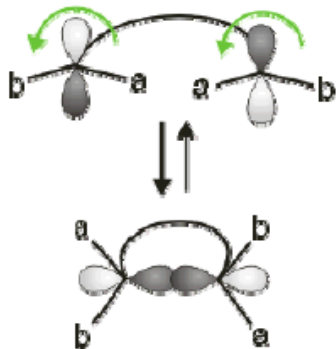
konrotatorische Öffnung führt zu einem stark gespannten E,E,Z-Cyclohexatrien

Vorlesung OC-V

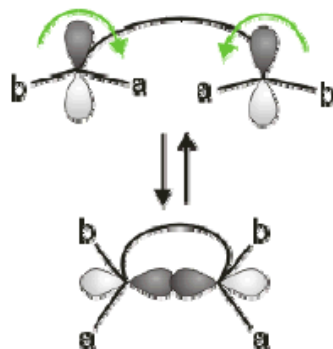
Stereochemie elektrocyclischer Reaktionen

Elektrocyclische Reaktionen können auf zwei Arten stattfinden:

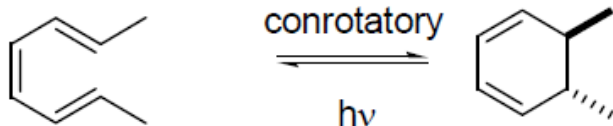
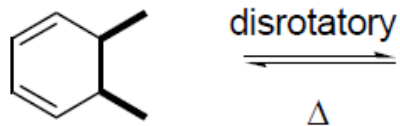
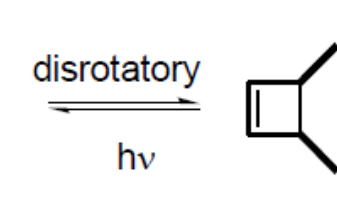
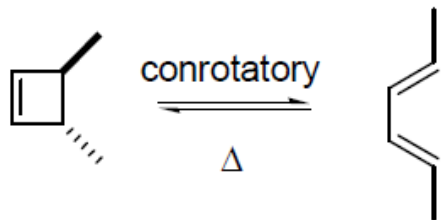
konrotatorisch



disrotatorisch



Substituenten drehen in gleiche / in entgegengesetzte Richtung



Die Regeln

Examples	Ground State	Excited State
	Conrotatory	Disrotatory
	Disrotatory	Conrotatory
	Conrotatory	Disrotatory
	Disrotatory	Conrotatory
	Conrotatory	Disrotatory
	Conrotatory	Disrotatory
	Disrotatory	Conrotatory

Thermische und photochemische Reaktionen verlaufen mit entgegengesetzter Stereospezifität.

Modell 1: Erhalt der Orbitalsymmetrie

= ursprünglicher Ansatz von Woodward und Hoffmann

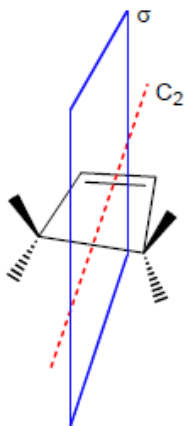
Idee hinter diesem Modell:

„bei Synchronreaktionen bleibt die Orbitalsymmetrie erhalten“

- Orbitale und Wellenfunktionen lassen sich entsprechend ihrer Symmetrieeigenschaften klassifizieren.
- Im Verlauf einer Reaktion muss die Symmetrie der Orbitale erhalten bleiben, d.h. die Orbitale der Edukte können nur in solche Orbitale der Produkte übergehen, die die gleiche Symmetrie besitzen.
- Entscheidend ist hierbei eine Symmetrie, die *während der Reaktion* erhalten bleibt (also bezüglich eines Symmetrieelementes, das sowohl im Edukt, als auch im Übergangszustand und im Produkt vorhanden ist).

⇒ 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.

Symmetrieelemente des Cyclobutens



Rotation um C₂-Achse (C₂)

Spiegelebene senkrecht zur Molekülebene (σ)

Symmetrie-Operation (SO) =
geometrische Operation an einem
Symmetrieelement (SE), die das
Molekül in sich selbst überführt

Achtung: Cyclobuten hat noch mehr Symmetrieelemente, die aber für die Reaktion keine Rolle spielen, da sie im Produkt nicht vorhanden sind und somit während der Reaktion „verloren“ gehen.

Symmetrieelemente allgemein:

Identität E, Spiegelebenen σ, Drehachsen C_n, Drehspiegelachsen S_n

Orbitalkorrelationsdiagramm

Rules for the construction of Correlation Diagrams

- Determine symmetry properties of all orbitals involved for a particular reaction (starting materials + products) towards a particular symmetry element, which is retained in the course of the reaction (in general: mirror plane σ or C_2 axes).
- Arrange involved orbitals according to their energy content.
- Correlate orbitals between starting materials and products, which have the same symmetry.
- If this process of orbital conversion leads to a ground state electronic configuration of the product, the process should have a low activation barrier, and is called allowed (= energetically favored) (valid for thermal reactions).
- If not (i.e. correlation leads to an excited state) then the reaction is called forbidden (energetically disfavored)(valid for thermal reactions).
- The opposite relation exists for photochemically initiated processes proceeding via the first excited electronic state.



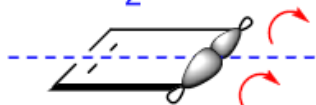
Muss man gelesen haben(!):
Angew. Chem. **1969**, *81*, 797

Zu einem neueren Disput über die Urheberschaft der Woodward-Hoffmann-Regeln: *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6730

Vorlesung OC-V

Konrotatorische Ringöffnung von Cyclobuten

Drehachse C_2



konrotatorisch

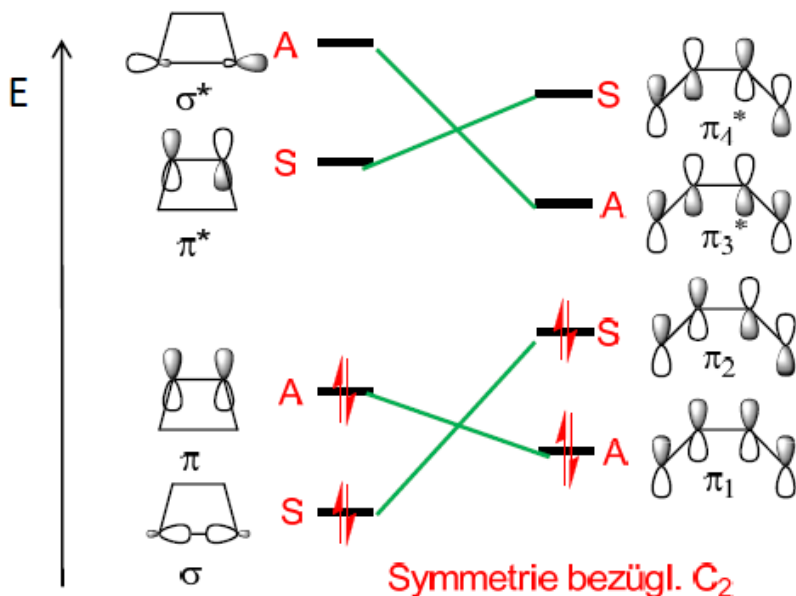
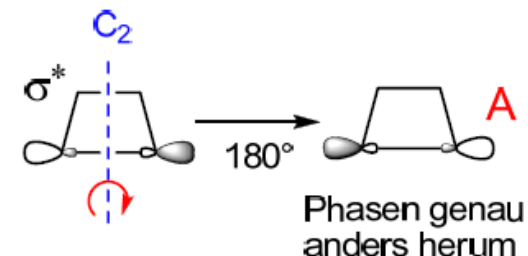
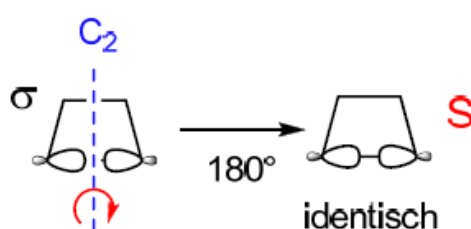
Bei der konrotatorischen Ringöffnung bleibt die C_2 -Drehachse als Symmetrieelement erhalten \rightarrow Klassifizierung aller an der Reaktion beteiligten Orbitale von Cyclobuten (= Edukt) und Butadien (= Produkt) bzgl. dieser Drehachse (Spiegelebene ist *kein* SE bei konrot. Drehung)

S = symmetrisch

Orbital wird in sich selbst überführt

A = anti-symmetrisch

Orbital wird in sein negatives überführt



Anordnung aller Orbitale entsprechend ihrer relativen Energie

Jedes Edukt-Orbital korreliert mit dem energetisch nächsten symmetrie-erlaubtem Produkt-Orbital (Korrelation von Orbitalen mit falscher Symmetrie ist „verboten“)

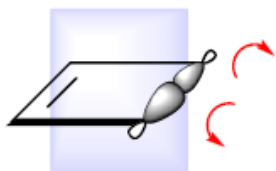
Erhalt der Orbitalsymmetrie: $S \rightarrow S$ und $A \rightarrow A$

Grundzustand des Edukts geht in den Grundzustand des Produktes über = erlaubt

Vorlesung OC-V

Disrotatorische Ringöffnung von Cyclobuten

Spiegelebene σ

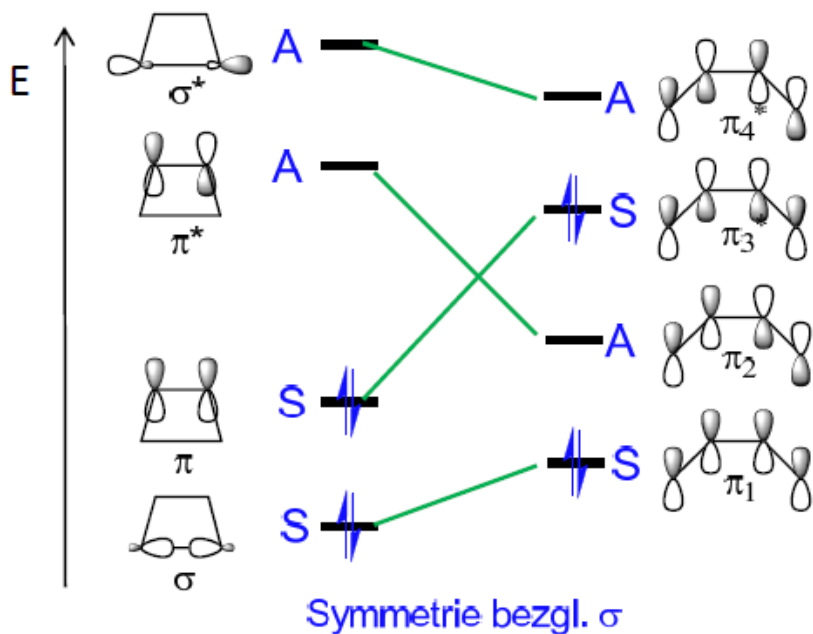


Bei der disrotatorischen Ringöffnung bleibt während der Reaktion (!) eine Spiegelebene σ als Symmetrieelement erhalten

Für jede Reaktion/Reaktionsverlauf muss ein Symmetrieelement identifiziert werden, das bei der Reaktion erhalten bleibt!

disrotatorisch

Orbitalkorrelationsdiagramm



Grundzustand des Edukts geht in einen doppelt-angeregten Zustand des Produktes über = **verboten**

Es existiert eine Symmetrie-bedingte Energie-Barriere \rightarrow „verbotene“ Reaktion hat eine deutlich höhere Aktivierungsenergie als die erlaubte

ΔE ca. 60 kJ/mol (*JACS* 1972, 94, 4262-4265)

Nachteile von Orbitalkorrelationsdiagrammen:

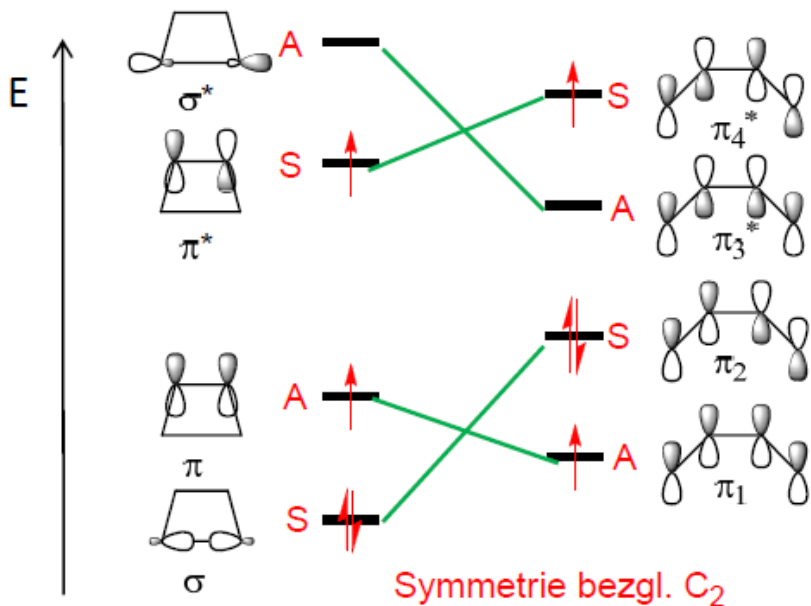
- Orbitale müssen bekannt sein
- aufwändig zu konstruieren
- keine Vorhersage von Substituenteneffekten

Vorlesung OC-V

Photochemische Reaktion

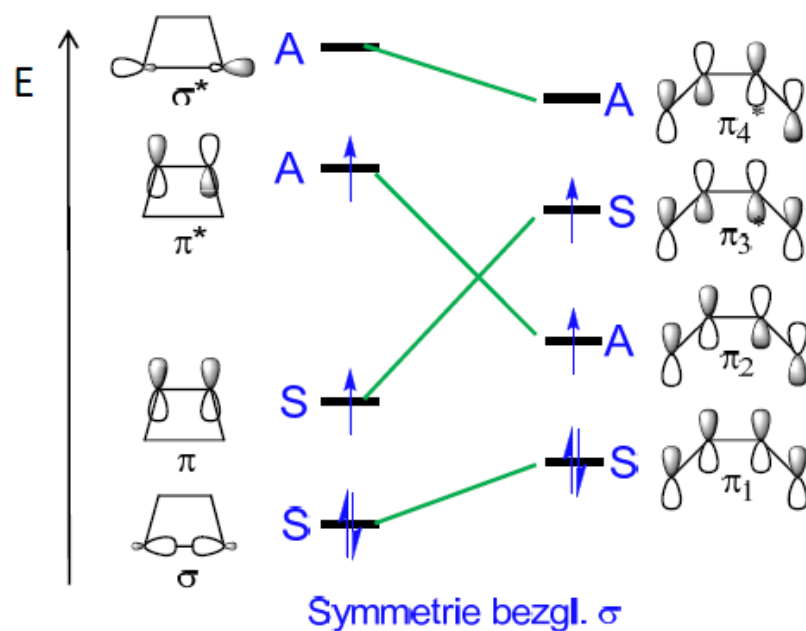
Photochemische Reaktionen erfolgen aus dem ersten angeregten Zustand des Edukts heraus, der folglich mit dem ersten angeregten Zustand des Produktes korrelieren muss.

konrotatorisch



verboten

disrotatorisch

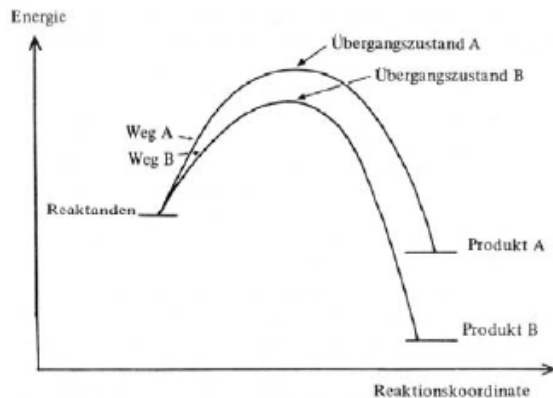


erlaubt

Auswahlregeln drehen sich um!

Vorlesung OC-V

Modell 2: Grenzorbitaltheorie - Allgemeine Idee



Annahme: Von zwei (ähnlichen) Reaktionen hat diejenige die höhere Aktivierungsenergie, deren Reaktionskoordinate einen steileren Anstieg aufweist.

→ man konzentriert sich auf den Beginn der Reaktion

(gilt gut für exotherme Reaktionen mit Edukt-ähnlichem ÜZ)

Alle Effekte, die bei der Annäherung zweier Teilchen A und B zu einer Stabilisierung führen, senken die Aktivierungsenergie und begünstigen die Reaktion (gegenüber einer ähnlichen, bei der diese Stabilisierung nicht auftritt).

Welche Wechselwirkungen treten zu Beginn einer Reaktion auf?

- Coulomb-Wechselwirkungen (nur bei geladenen oder stark polarisierten Teilchen)
- Orbitalwechselwirkungen (immer)

Man unterscheidet generell zwischen Ladungskontrollierten Reaktionen (harte Teilchen) und Orbitalkontrollierten Reaktionen (weiche Teilchen) → vgl. HSAB-Konzept.

quantitative Beschreibung: [Kloppman-Salem-Gleichung](#)

Vorlesung OC-V

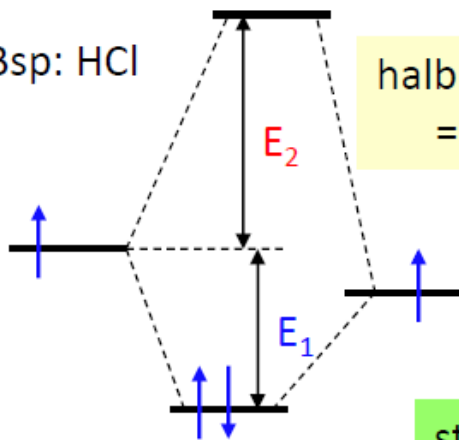
Allgemeine Orbital-Wechselwirkungen

Orbitalwechselwirkungen können entweder stabilisierend oder destabilisierend sein, je nachdem wie viele Elektronen insgesamt involviert sind.

MO-Schemata

Achtung: Es spielt keine Rolle, woher die Elektronen kommen, nur die Gesamtanzahl ist wichtig.

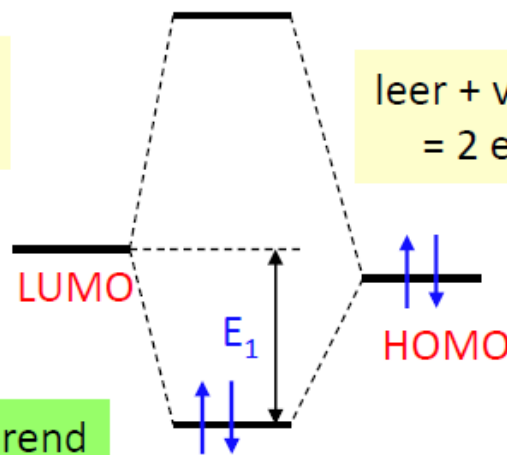
Bsp: HCl



halb + halb
= 2 e

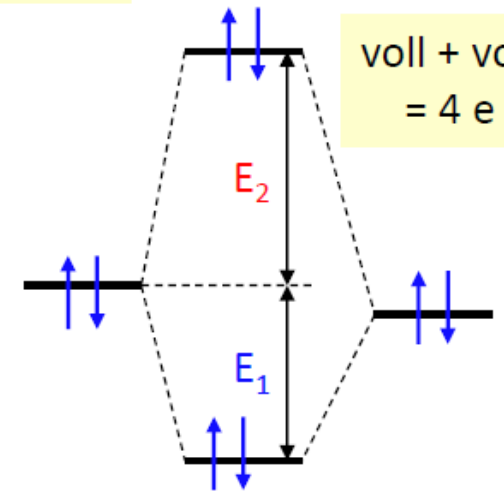
stabilisierend

Gewinn: E_1
⇒ bindende WW
= chemische Bindung



leer + voll
= 2 e

Gewinn: E_1
⇒ bindende WW
= Grenzorbital-WW



destabilisierend

voll + voll
= 4 e

Gewinn: E_1
Verlust: E_2 $|E_2| > |E_1|$
⇒ antibindende WW

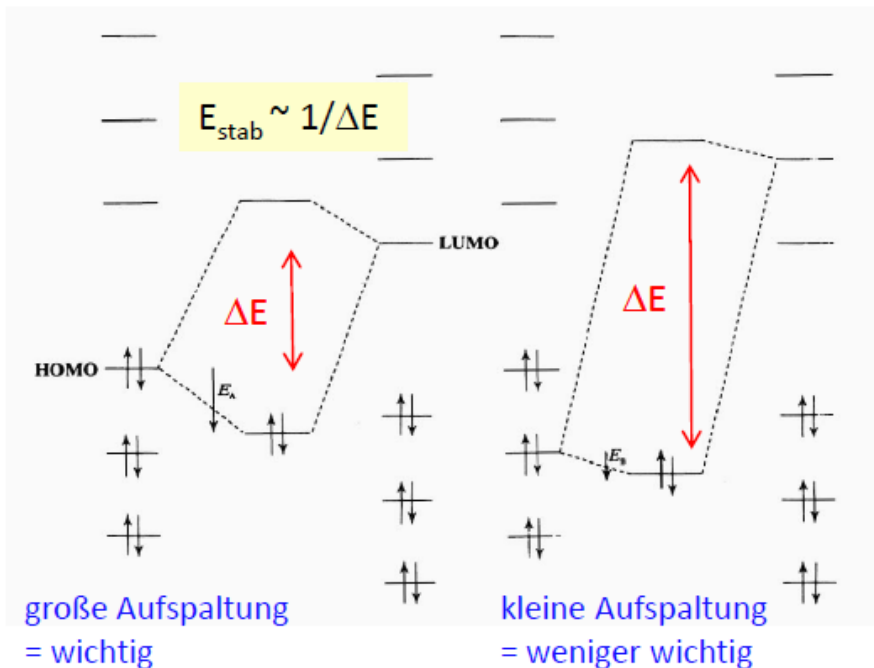
deswegen existiert auch kein He_2

Hinweis: W:W von leeren Orbitalen sind ohne Bedeutung.

Vorlesung OC-V

Grenzorbital-Wechselwirkungen: FMO-Theorie

Betrachtung der verschiedenen Orbitalwechselwirkungen, die bei der Annäherung von zwei Teilchen **A** und **B** auftreten können.



3 Arten von Orbital-Wechselwirkungen

- besetzt + besetzt: destabilisierend („closed-shell-Abstoßung“)
→ Aktivierungsbarriere der Reaktion
- besetzt + leer: **stabilisierend**
- leer + leer: kein Effekt

Closed-shell-Abstoßung ist in erster Näherung für ähnliche Reaktionen identisch → Unterschiede im Reaktionsverhalten werden durch WW von besetzten und leeren Orbitalen bestimmt. Aber von welchen?

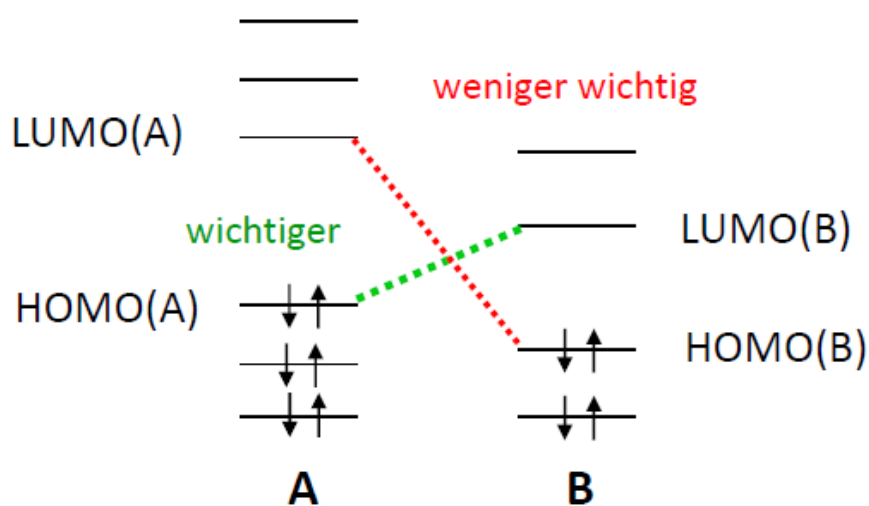
Orbitalwechselwirkung umso besser, je näher die beiden Orbitale energetisch beieinander liegen → Wechselwirkungen zwischen den **Grenzorbitalen** haben den größten Effekt

⇒ HOMO/LUMO-Wechselwirkungen bestimmen den Reaktionsverlauf

Vorlesung OC-V

HOMO-LUMO-Wechselwirkungen

Häufig ist von den beiden vorhandenen HOMO/LUMO-Wechselwirkungen eine wichtiger.



HOMO(Nu) \Leftrightarrow LUMO(E)

bei polaren Reaktionen

gilt für alle Reaktionen, auf die die FMO-Theorie anwendbar ist (vgl. Rückseitenangriff S_N2)

Energiegewinn abhängig von:

- energetischem Abstand der Orbital ΔE
- Überlappintegral β

$$E_{\text{stab}} \sim \beta^2 / \Delta E$$

Ein Teilchen ist ein umso besseres Nucleophil (Elektrophil) je energetisch höher (niedriger) das HOMO (LUMO) ist.

Kloppman-Salem-Gleichung:

$$\Delta E = - \underbrace{\sum_{ab} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab}}_{\text{closed shell Abstoßung}} + \underbrace{\sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}}}_{\text{elektrostatische Wechselwirkungen}} + \underbrace{\left(\sum_r \sum_s^{\text{bes. virt.}} - \sum_s \sum_r^{\text{bes. virt.}} \right) \frac{2 \sum_{ab} (c_{ra} c_{sb} \beta_{ab})^2}{E_r - E_s}}_{\text{Störenergie 2. Ordnung}}$$

Destabilisierung

nur wichtig bei Ionen oder Dipolen

Orbitalterm = Stabilisierung

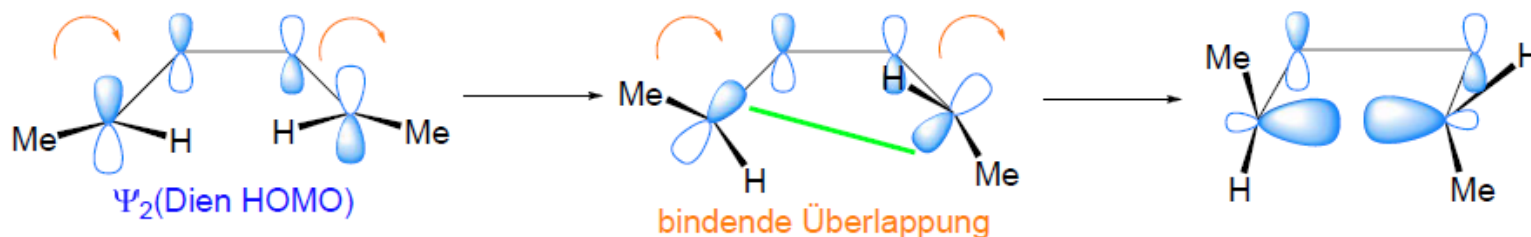
Hinweis: Bei pericyclischen Reaktionen ist es häufig schwieriger, die richtige HOMO/LUMO-WW zu identifizieren, da Zuordnung Nu/E unklar.

FMO und electrocyclische Reaktionen

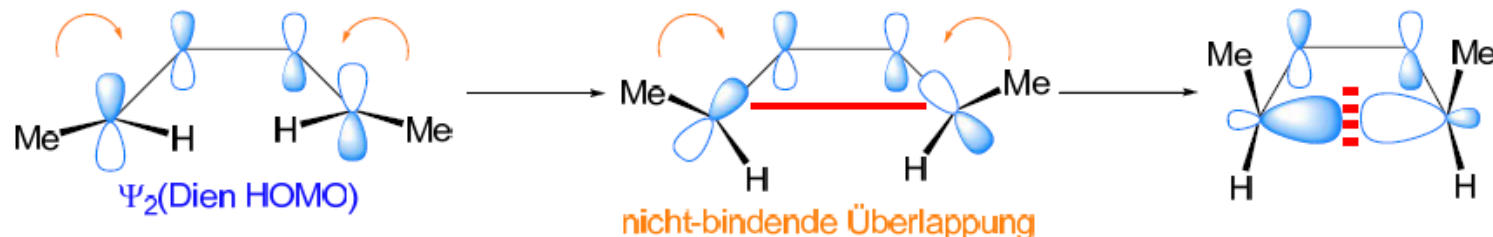
Bei electrocyclischen Reaktionen ist nur ein Teilchen beteiligt

→ man betrachtet die Wechselwirkungen im HOMO während der Reaktion

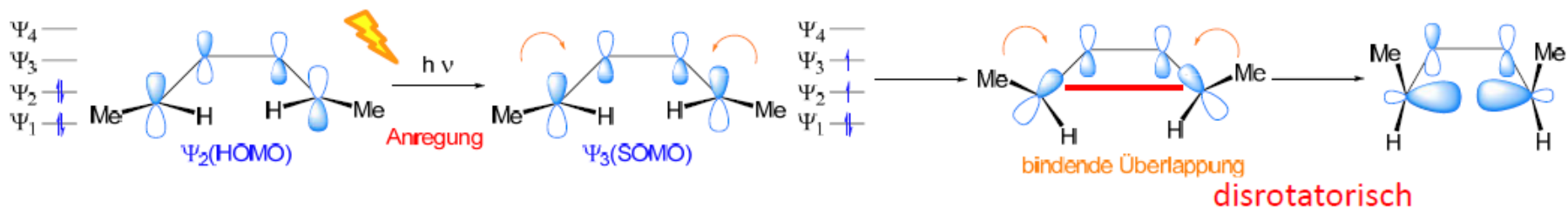
Konrotatorischer Ringschluss: Orbitallappen wechselwirken in Phase → erlaubt



Disrotatorischer Ringschluss: Orbitallappen wechselwirken mit ungleicher Phase → verboten

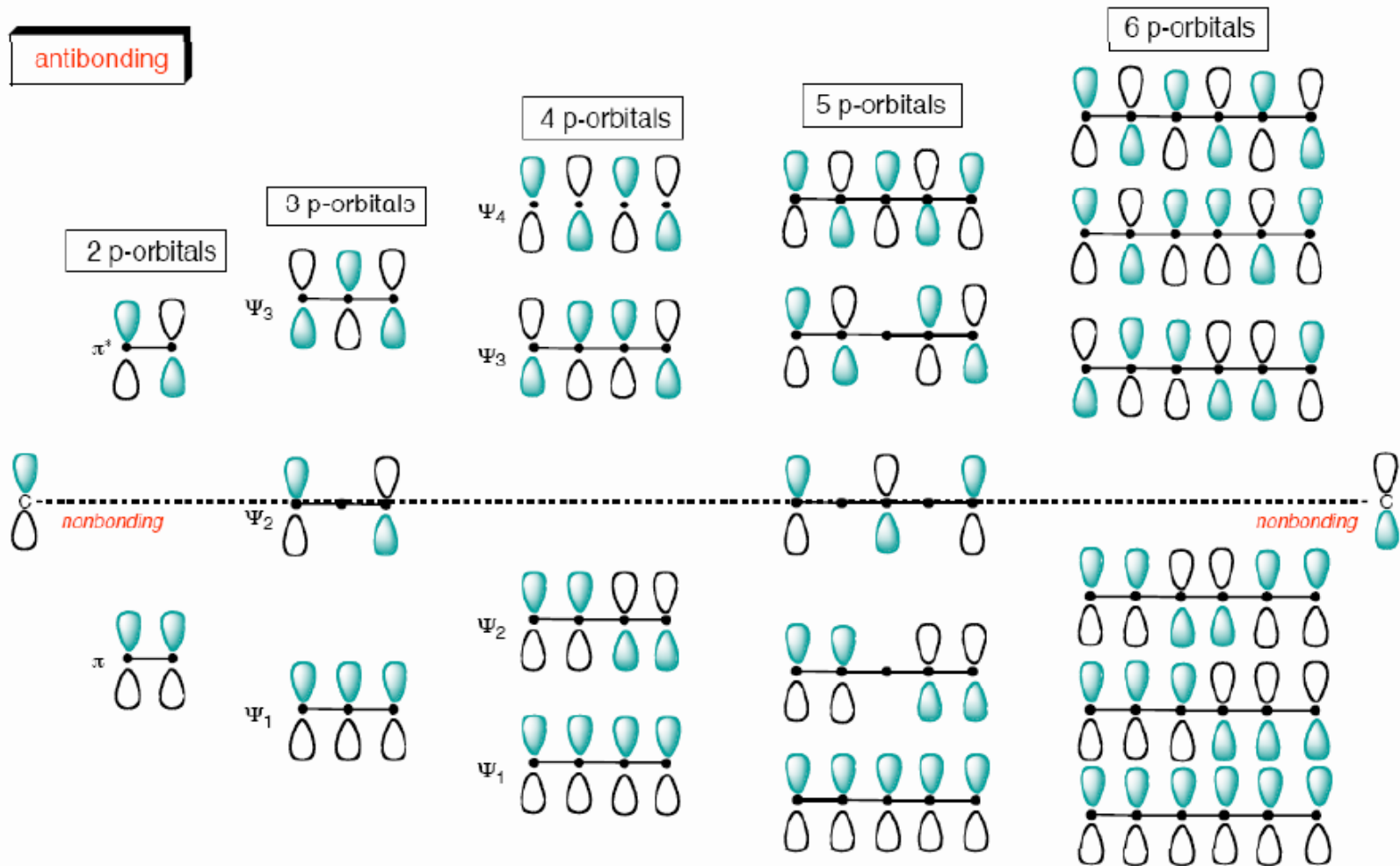


Bei photochemischen Reaktionen: SOMO



Vorlesung OC-V

Orbitale konjugierter π -Systeme



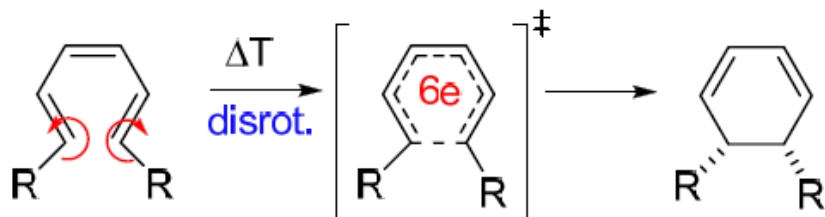
bonding

There are no nodal planes in the most stable bonding MO. With each higher MO, one additional nodal plane is added. The more nodes, the higher the orbital energy.

Vorlesung OC-V

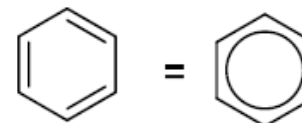
Modell 3: Aromatische Übergangszustände

Beispiel: disrotatorischer Ringschluss von Hexatrien



6 cyclisch-delokalisierte π -Elektronen

Übergangszustand erinnert an Benzol

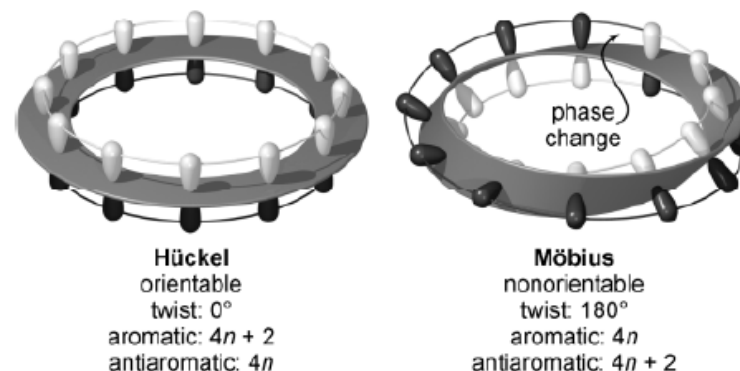


Generelle Idee:

- aromatischer $\ddot{U}Z \Rightarrow$ niedrige $E_a =$ erlaubt
- antiaromatischer $\ddot{U}Z \Rightarrow$ hohe $E_a =$ verboten

Ob ein $\ddot{U}Z$ aromatisch oder antiaromatisch ist, entscheidet

- Anzahl der beteiligten Elektronen: $4n+2$ oder $4n$?
- Topologie des Systems (Hückel oder Möbius?)



Topologie	Aromatisch	Antiaromatisch
Hückel	$4n + 2$	$4n$
Möbius	$4n$	$4n + 2$

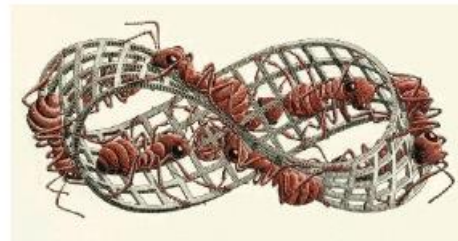
H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 272-280;
 M. J. S. Dewar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 761-776.

Dewar-Zimmerman-Modell

Vorlesung OC-V

Möbius-Band

Normale konjugierte π -Systeme wie Benzol besitzen eine **Hückel-Topologie** \rightarrow alle π -Orbitale überlappen phasengleich



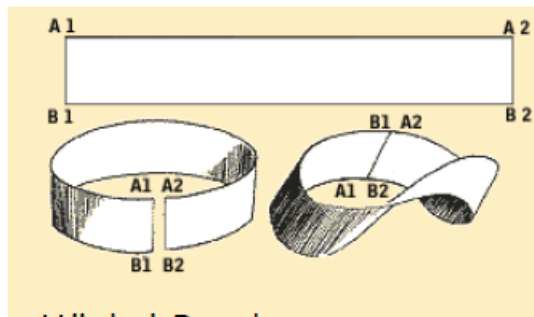
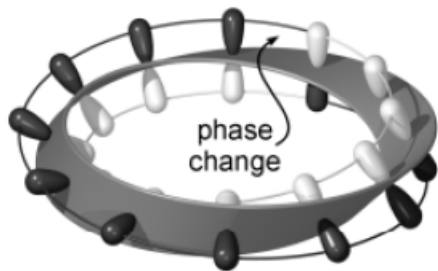
M. C. Escher



Hückel-Band
Außen- und Innenseite verschieden

Möbius-System: Denkmodell eines großen Ringes, dessen π -System durch kontinuierliche Verdrillung insgesamt eine Phasenumkehr durchläuft

Heilbronner, *Tetrahedron Letters* **1964**, 1923



Hückel-Band Möbius-Band



Möbius-Band
Außen- und Innenseite sind nicht unterscheidbar!

Das erste stabile Molekül mit Möbius-Topologie: R.Herges, *Nature* **2003**, 426, 819 .

Vorlesung OC-V

Anwendung des Dewar-Zimmermann-Modells

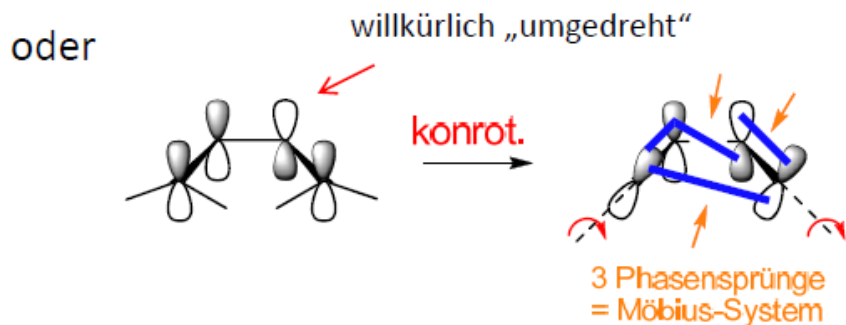
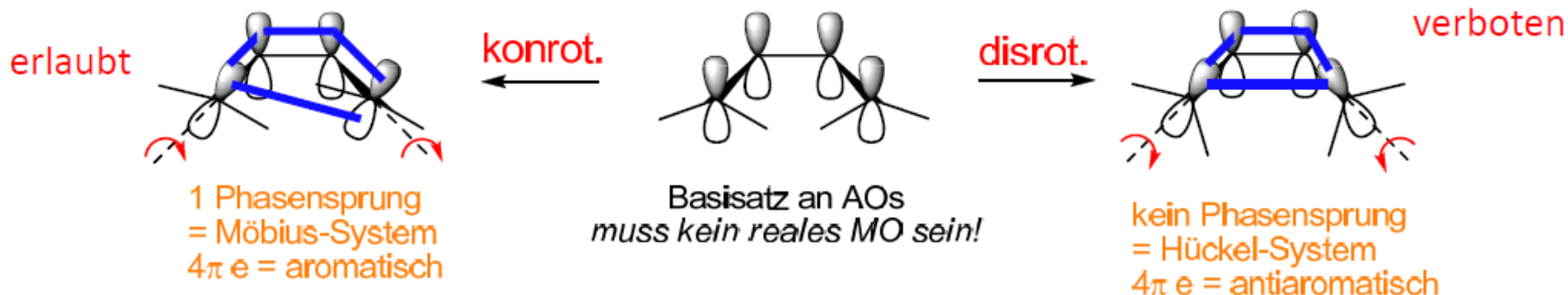
1. Choose a basis set of 2p (AOs) for all atoms involved in the process (1s for H-Atoms).
(*These are not actual MOs*). Forget (for a moment) about the actual MOs!
2. Assign phases to the orbitals. Any phases will suffice.
3. Allow the reaction to proceed according to the geometry postulated. Connect those orbital lobes that begin to interact that were not interacting in the starting materials.
4. Count the number of phase inversions (= sign change between connected orbitals)
Sign change within an orbital is not a phase inversion according to this definition
5. Based on the phase inversions, identify the topology of the system
 Hückel: 0,2,4 ...phase inversions
 Möbius: 1,3,5...phase inversions
6. Assign the transition state as aromatic or antiaromatic, based on the number of electrons present
($n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$).
7. If the **transition state** is **aromatic**, then the reaction will be **allowed thermally**.
If the **transition state** is **antiaromatic**, then the reaction will be **allowed photochemically**.

H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 272-280;

M. J. S. Dewar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 761-776.

Vorlesung OC-V

Anwendung auf electrocyclische Reaktionen



Wie man die ursprünglichen AOs zeichnet ist völlig egal, das Ergebnis bleibt gleich.

Sinnvollerweise wählt man die p_z -AOs so, dass möglichst wenig Phasensprünge auftreten.

Dewar-Zimmerman-Modell:

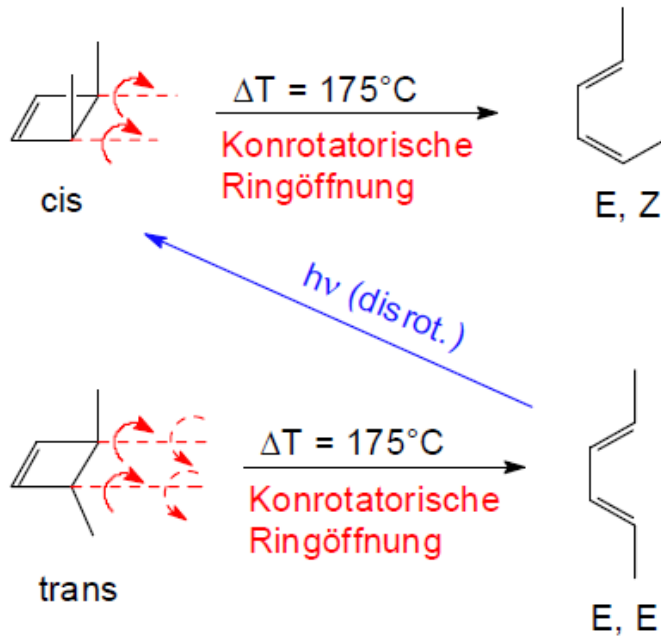
- am einfachsten anwendbar von allen drei Modellen:
Man muss keine MOs kennen, sondern nur Elektronen und Phasensprünge abzählen.
- Aber die physikalische Basis ist fraglich: Was ist die Ursache der Stabilität von Benzol?

Hinweis: Ob man Hin- oder Rückreaktion betrachtet ist ebenfalls unerheblich; egal bei welchem der drei Erklärungsmodelle (*Prinzip der mikroskopischen Reversibilität*).

Vorlesung OC-V

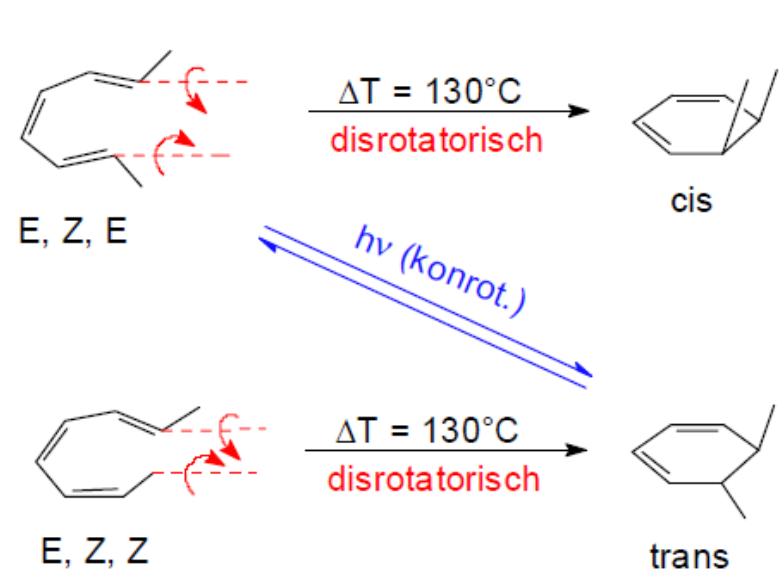
Richtung elektrocyclischer Reaktionen

Cyclobuten – 1,3-Butadien



- thermisch: Ringöffnung
= Abbau von Spannungsenergie
- photochemisch: Ringschluss
da Dien besser Strahlung absorbiert als Cyclobuten (photostationäres Gleichgewicht)

Z-1,3,5-Hexatrien – 1,3-Cyclohexadien

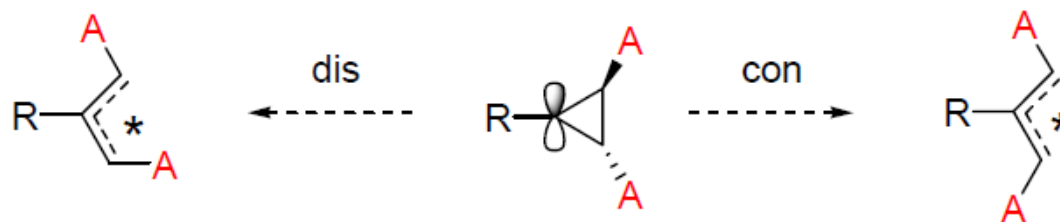


- thermisch: Ringschluss
= Umwandlung $\pi \rightarrow \sigma$ ist exotherm
- photochemisch: Ringschluss und Ringöffnung
je nach Wellenlänge, da sowohl Edukt als auch Produkt gut absorbieren (aber an verschiedenen Wellenlängen \rightarrow selektive Anregung möglich).

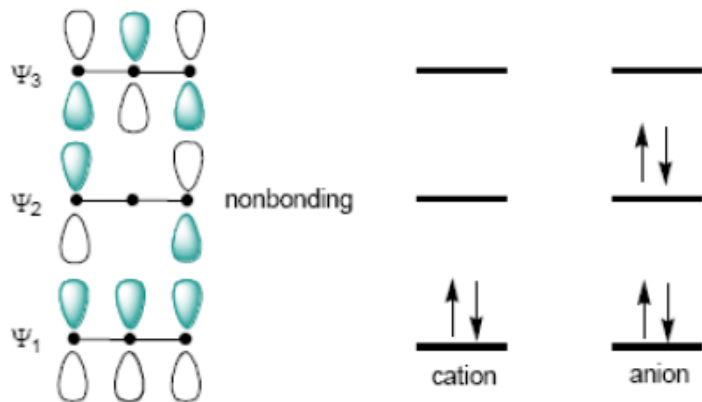
Vorlesung OC-V

Elektrocyclische Reaktionen in dreiatomigen Systemen

Auch in geladenen 3-Ringen sind elektrocyclische Ringöffnungen möglich.



beteiligte MOs



FMO-Analyse

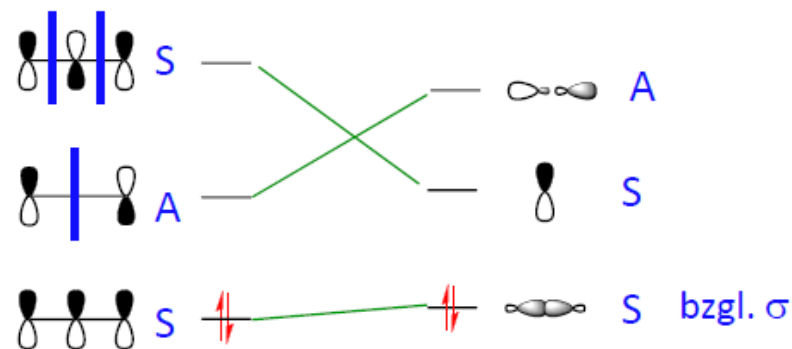
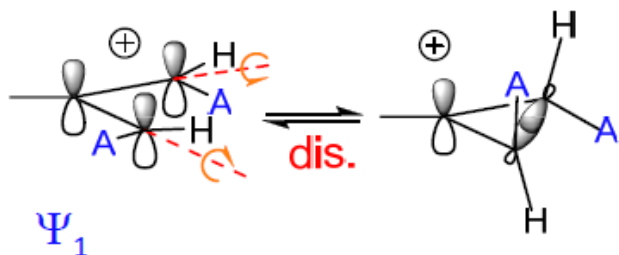
Kation: HOMO = $\Psi_1 \rightarrow$ disrotatorisch

Anion: HOMO = $\Psi_2 \rightarrow$ konrotatorisch



Orbitalkorrelation

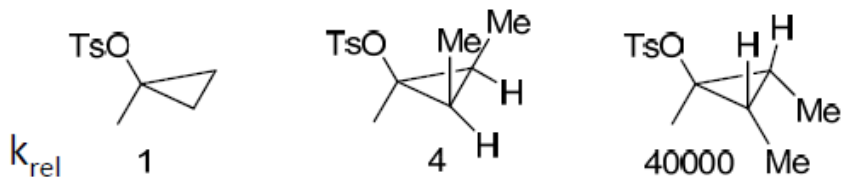
FMO-Betrachtung



Vorlesung OC-V

Ringöffnung von Cyclopropylderivaten

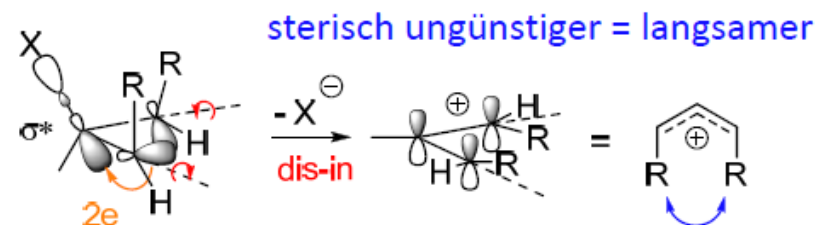
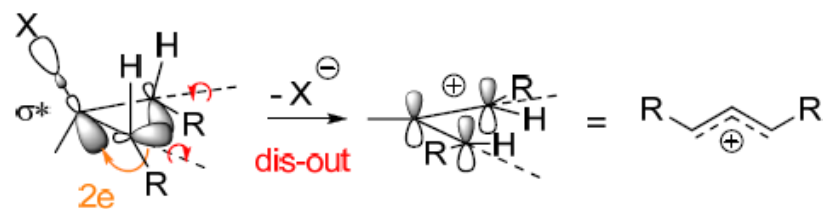
Solvolysegeschwindigkeit von Cyclopropylderivaten



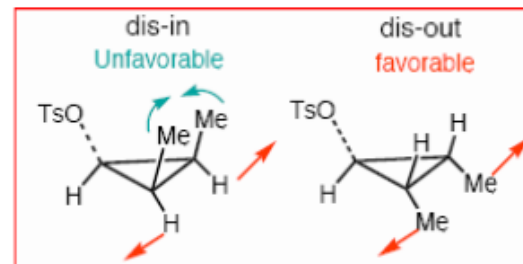
Es treten keine freien Cyclopropylkationen auf
 → Ionisierung & Ringöffnung erfolgen konzertiert

Accs. Chem. Res. **1967**, *1*, 33

Disrotatorische Ringöffnung erfolgt so, dass die entstehenden π -Orbitale die Ablösung von OTs^- von hinten unterstützen (analog S_N2)



Übertragung von $2e$ aus der sich öffnenden σ -Bdg in das σ^* (C-X)



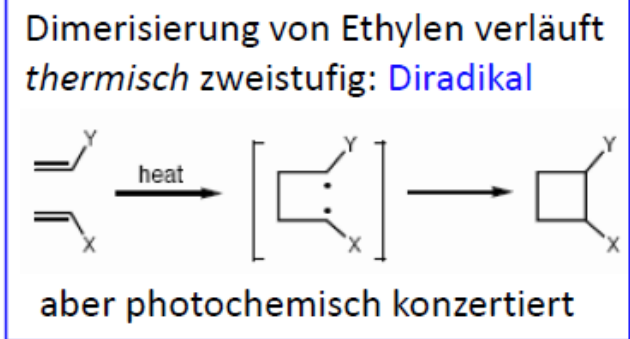
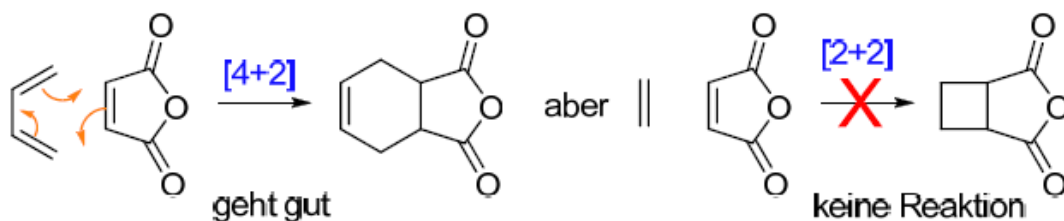
Wenn die cis-Substituenten in ein Ringsystem eingebunden sind, ist dis-in günstig, dis-out führt hingegen zu einem stark gespannten Ring mit transoidem Allylsystem → extrem langsame Reaktion

Vorlesung OC-V

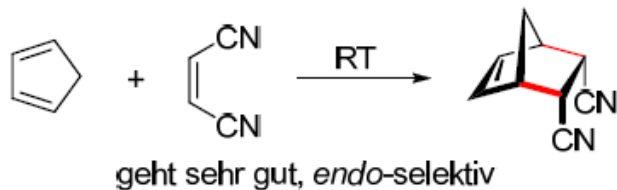
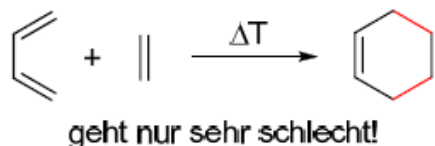
Cycloadditionen

= Verknüpfung zweier π -Systeme über 2 σ -Bindungen unter Verlust von 2 π -Bindungen
→ Knüpfung von C-C-Bindungen (sehr wichtig für organische Synthese)

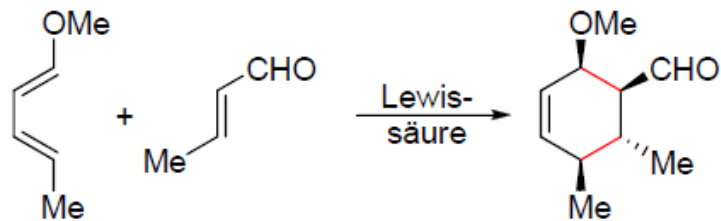
Cycloadditionen sind sehr selektiv und verlaufen streng stereospezifisch



relative Reaktivitäten: Substituenteneinflüsse



regio – und stereoselektiv



geht sehr gut, überwiegend dieses Regio- und Diastereomer (aus 16 möglichen)

gut erklärbar mit FMO-Theorie

Vorlesung OC-V

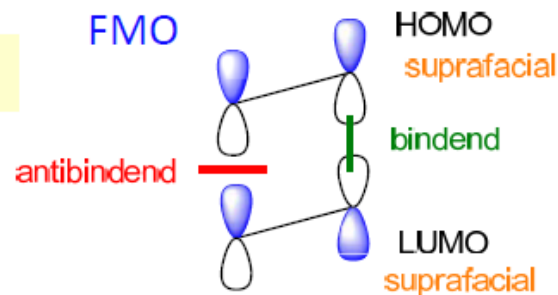
[2+2]-Cycloadditionen

Thermische [2+2]-Cycloadditionen sind – bis auf wenige Ausnahmen – nicht erlaubt.



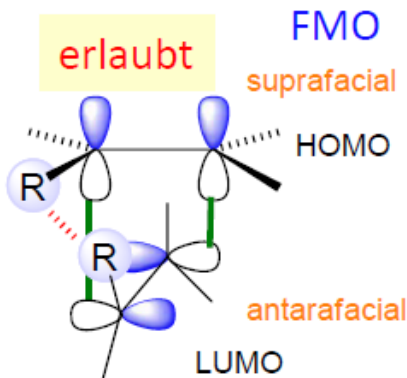
$\pi_s^2 + \pi_s^2$ ist **thermisch** verboten

verboten



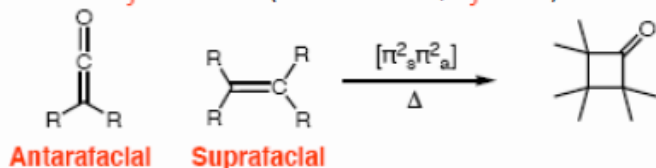
Erlaubt wäre hingegen eine $\pi_s^2 + \pi_a^2$ Reaktion, die aber geometrisch (bis auf wenige Ausnahmen) nicht machbar ist.

$\pi_s^2 + \pi_a^2$ erlaubt

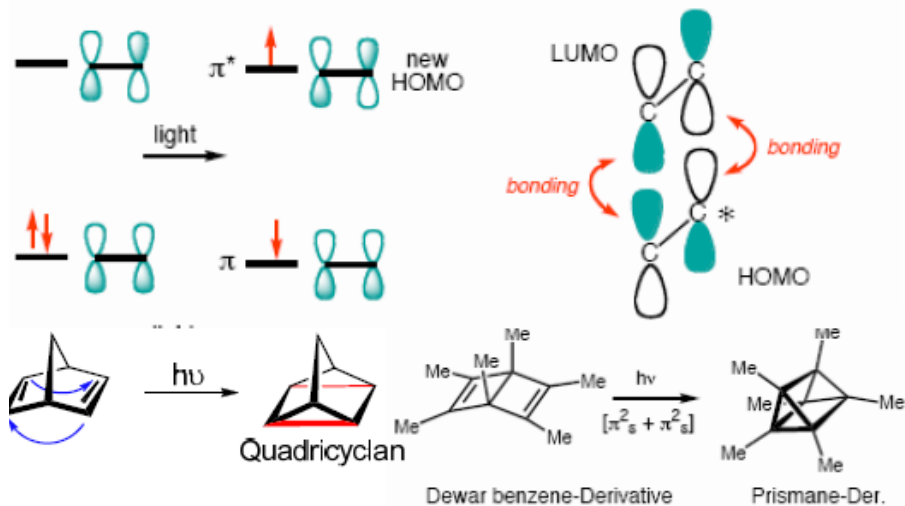


Problem: Substituenten an den C=C kommen sich in die Quere

geht nur bei C=X, wenn an X keine störenden Substituenten sind (z.B. Ketene, Allene)



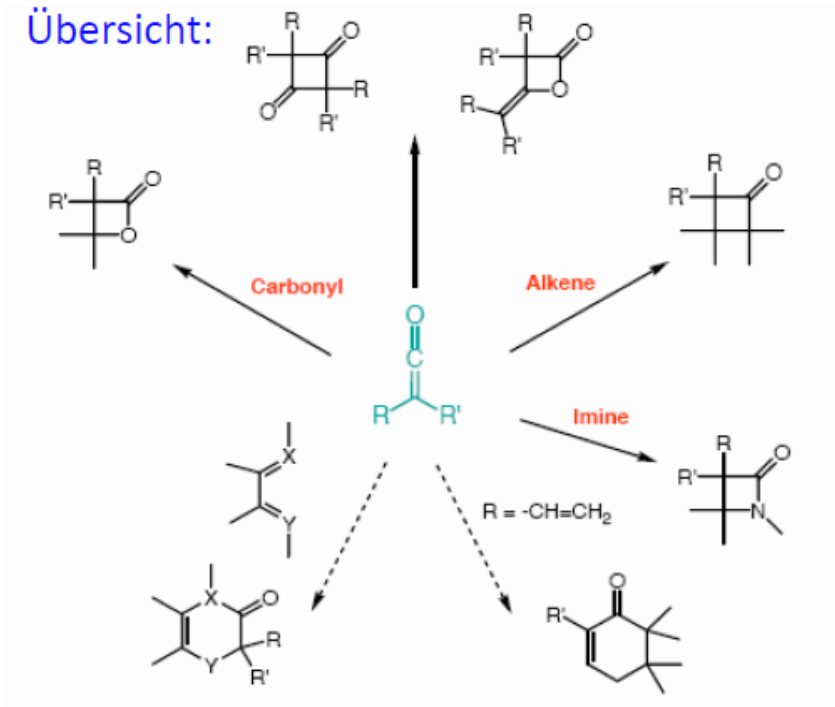
$\pi_s^2 + \pi_s^2$ ist aber **photochemisch** erlaubt



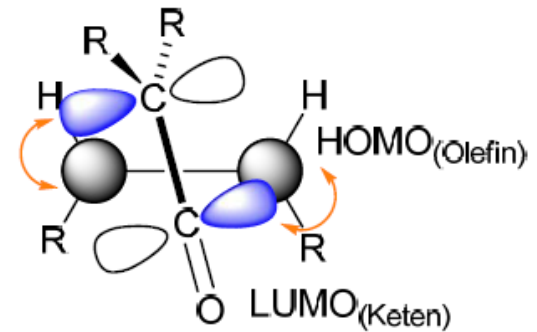
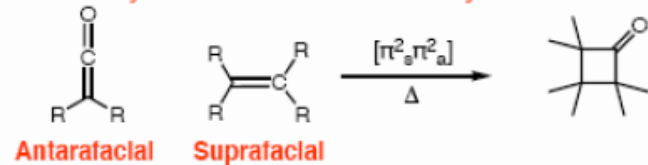
Vorlesung OC-V

[2+2]-Cycloadditionen von Ketenen

Übersicht:

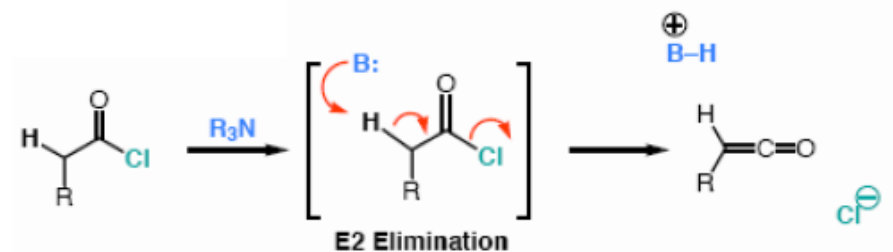
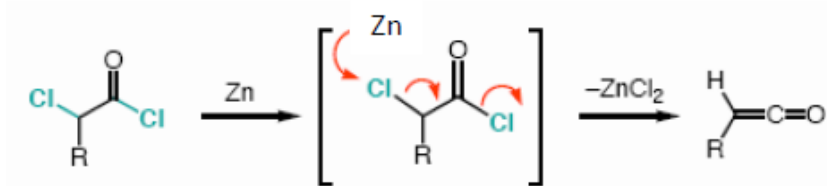


Cycloaddition: FMO Analysis



Hinweis: ähnlich läuft auch die Wittig-Reaktion ab
Ylid reagiert als π^2_a -Komponente \rightarrow Z-Selektivität

Darstellung von Ketenen:

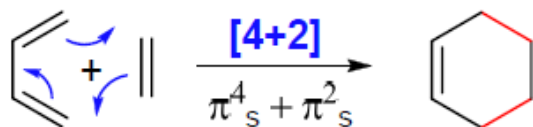


Weiterhin: Wolff-Umlagerung, electrocyclische Ringöffnung von Cyclobutenonen

Vorlesung OC-V

Diels-Alder Reaktion

die wichtigste Cycloaddition



Achtung: Dien muss in der s-cis-Form vorliegen.

2 neue C-C-Bdg



O. Diels

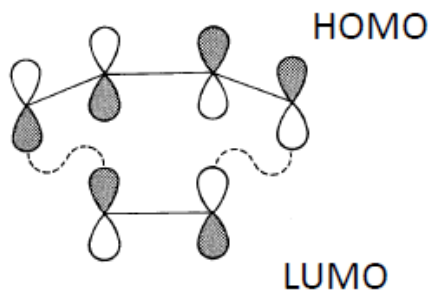


K. Alder

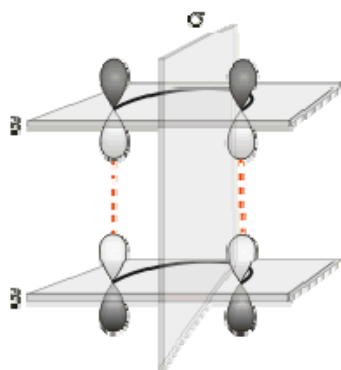
Nobelpreis für Chemie 1950

Die[4+2]-Cycloaddition ist als $\pi^4_s + \pi^2_s$ Reaktion Symmetrie-erlaubt

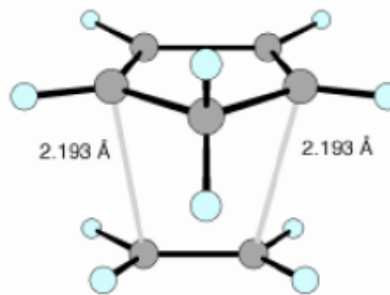
FMO-Theorie



suprafacial-suprafacial



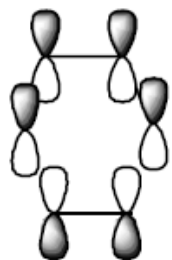
berechneter ÜZ Cyclopentadien + Ethen



sich neu bildende Bdg ist etwa 1.5 mal länger als normale C-C-Bdg

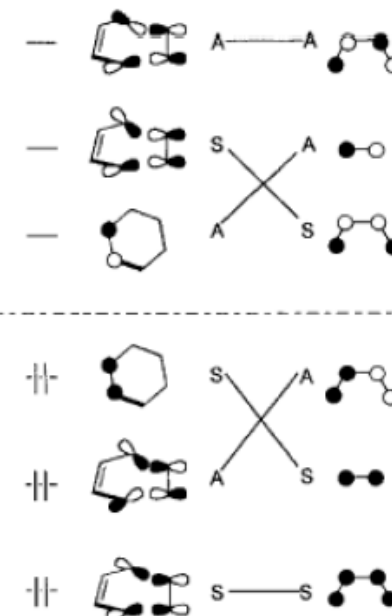
Jorgensen, *JACS* **1993**, *115*, 2936.

Dewar-Zimmerman-Modell



keine Phasenumkehr
→ Hückel-System mit 6 Elektronen
→ thermisch erlaubt

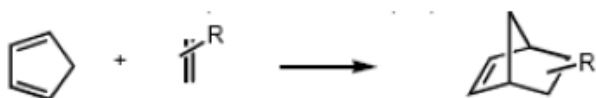
Orbitalkorrelation



Vorlesung OC-V

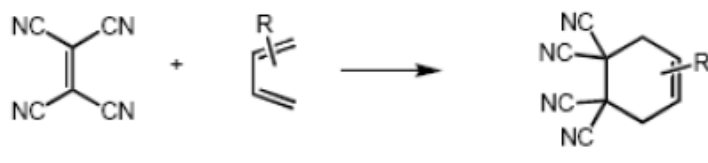
Diels-Alder-Reaktion: Reaktivität

Relative Reaktionsgeschwindigkeit



Dienophile	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$							
k_{rel}	10^{-4}	1	10	800	900	$4.5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^6$	$4.5 \cdot 10^5$

Hence, the electron poorer the dienophile the higher the reaction rate.



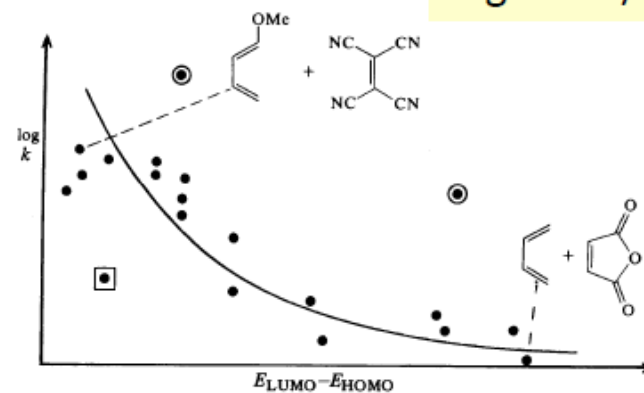
Diene									
k_{rel}	1	103	45	$1.66 \cdot 10^3$	385	$5.09 \cdot 10^4$	$1.75 \cdot 10^3$	$4.98 \cdot 10^4$	$2.1 \cdot 10^6$

Hence, the more electron rich the diene the higher the reaction rate.

Die Diels-Alder-Reaktion ist besonders gut, wenn das Dien elektronenreich und das Dienophil elektronenarm ist.
→ normaler Elektronenbedarf

ausschlaggebend sind die beiden HOMO/LUMO-Abstände

$$\log k \propto 1/\Delta E$$



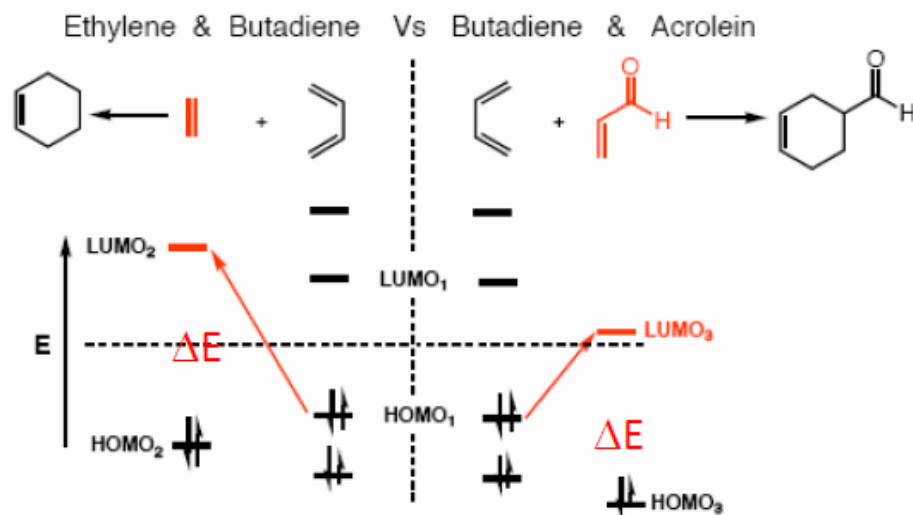
Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die HOMO-LUMO Energiedifferenz

Vorlesung OC-V

FMO-Erklärung der Reaktivität

Elektronenziehende Substituenten senken die Orbitalenergie, elektronenschiebende Substituenten erhöhen die Orbitalenergie.

gilt allgemein!

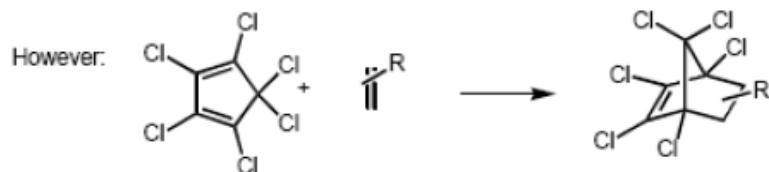


elektronenziehende Gruppen am Dienophil senken das LUMO
 → ΔE wird kleiner
 → HOMO/LUMO-WW wird besser
 → Reaktion wird schneller, da E_a kleiner

Analog erhöhen elektronenschiebende Gruppen am Dien das HOMO

Bei D-A mit normalen Elektronenbedarf:
 $\text{HOMO}_{\text{Dien}} / \text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$

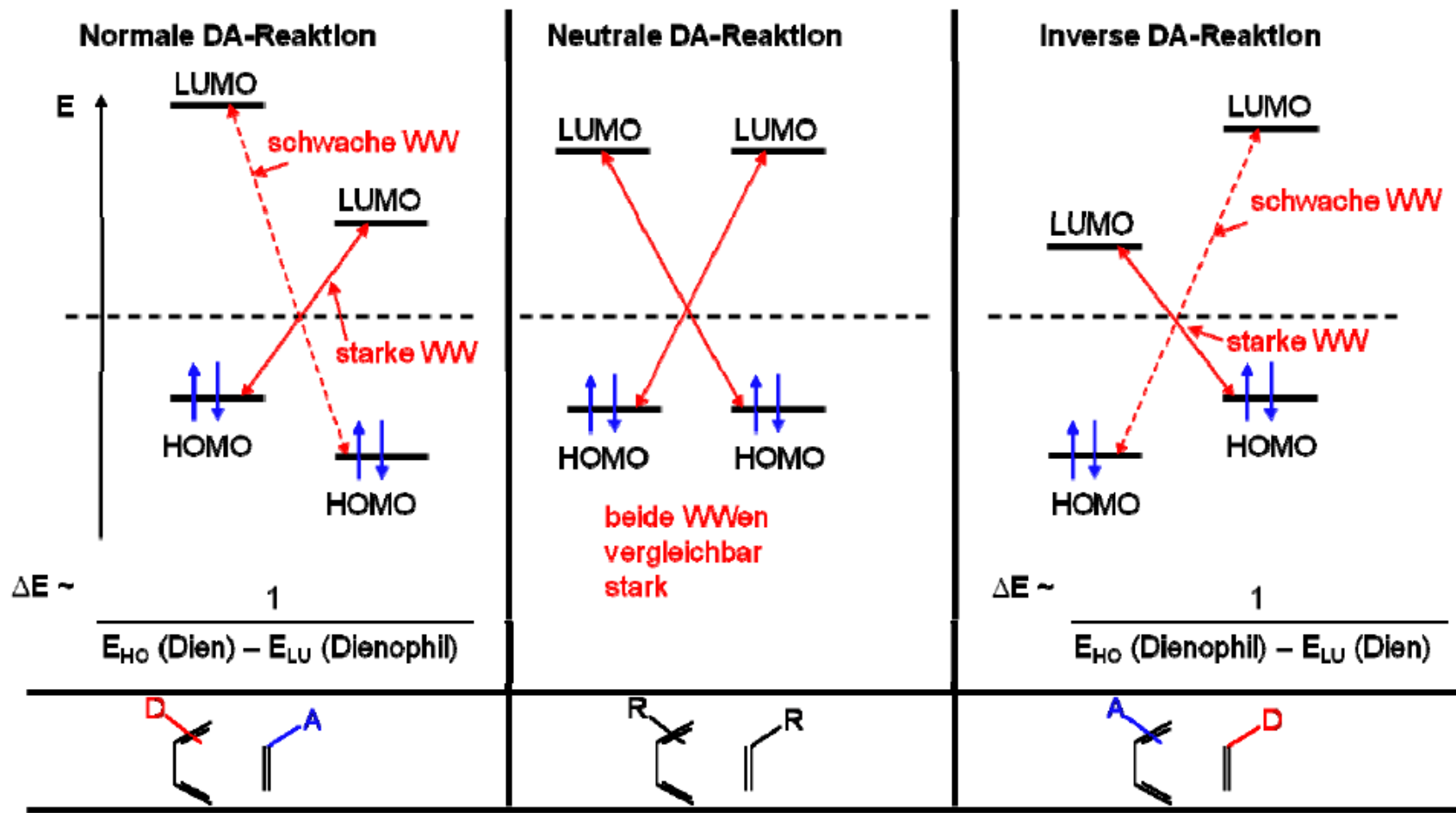
D-A mit inversem Elektronenbedarf:



Analog reagieren elektronenarme Diene besonders gut mit elektronenreichen Dienophilen (**inverser Elektronenbedarf**):
 $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}} / \text{LUMO}_{\text{Dien}}$

k_{rel}	no reaction	1	2	7	11

Übersicht: FMO-Analyse



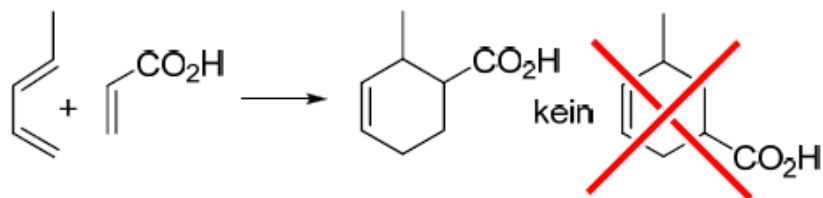
D(onor): Alkyl, OR, NR₂

A(kzeptor): C=O, C(=O)OR, C#N, NO2

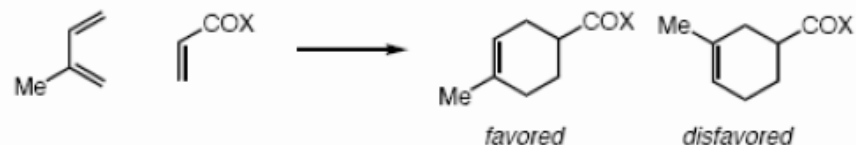
Vorlesung OC-V

Regioselektivität der Diels-Alder-Reaktion

Bei unsymmetrisch substituierten Substraten können Regioisomere entstehen:



Verbesserung der Regioselektivität durch Lewis-Säure



toluene, 120 °C 59 : 41
 C_6H_6 , SnCl_4 , 25 °C 96 : 04

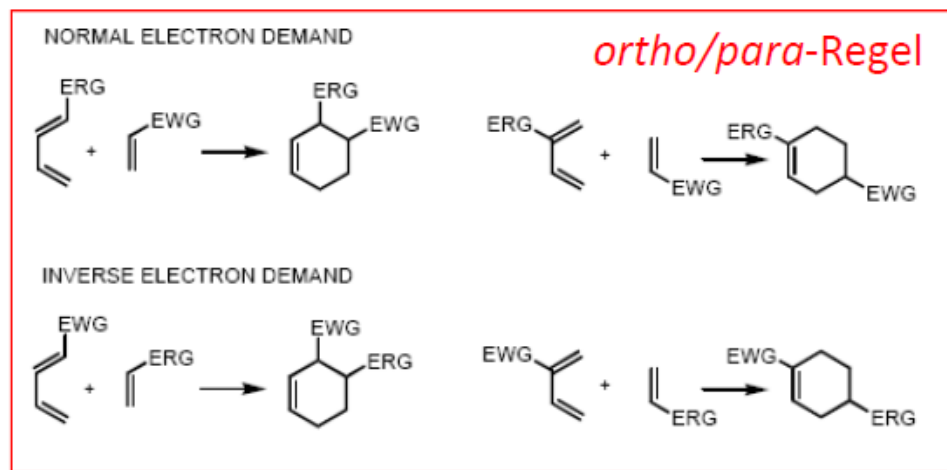
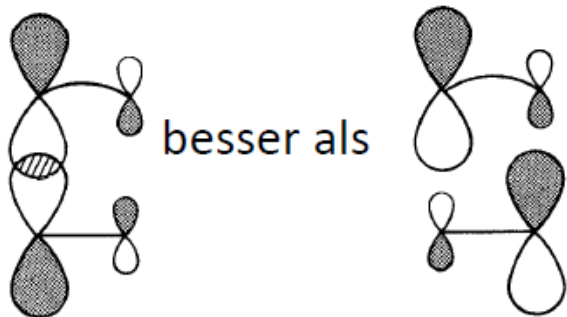
Ausmaß der Orbitalüberlappung entscheidend

Zur Erinnerung: Klopman-Salem-Gleichung:

$$E_{\text{stab}} \sim \beta^2 / \Delta E$$

Größe der Orbitalkoeffizienten im HOMO/LUMO

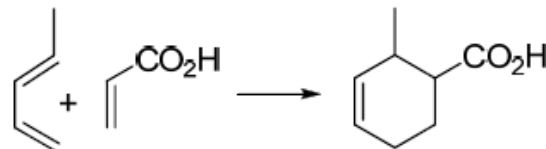
maximale Überlappung bei
 \Rightarrow groß/groß und klein/klein



Vorlesung OC-V

Fallbeispiel: Pentadien + Acrylsäure

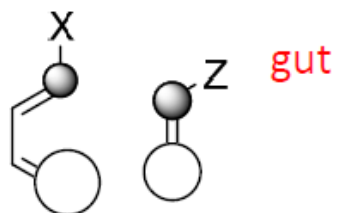
normaler Elektronenbedarf



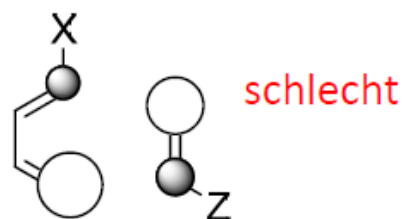
Donor-substituiert

Akzeptor-substituiert

Betrachtung der Orbitalkoeffizienten $\text{HOMO}_{\text{Dien}} / \text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$



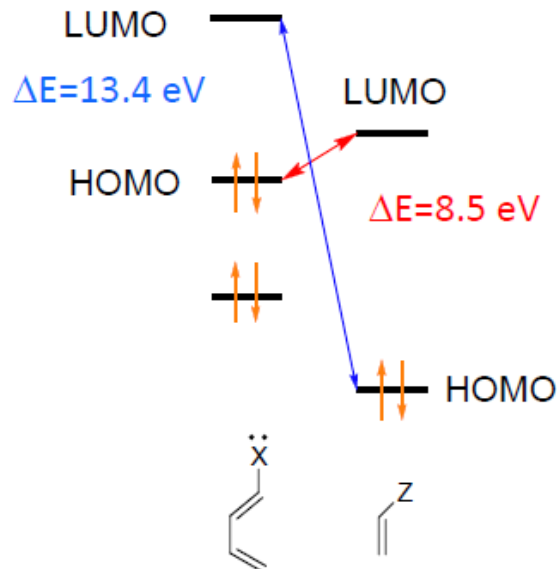
groß/groß und klein/klein



schlecht

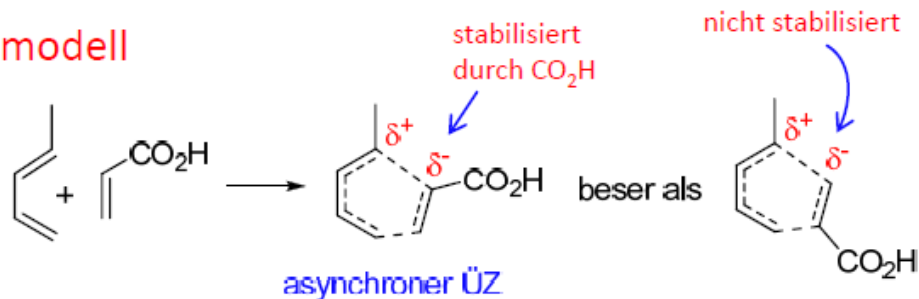
klein/groß und groß/klein

FMO-Analyse



Vereinfachtes qualitatives Modell: **Polaritätsmodell**

ÜZ sind stark asynchron \rightarrow dipolarer Charakter
 \rightarrow Orientierung so, dass Partialladungen am besten stabilisiert werden



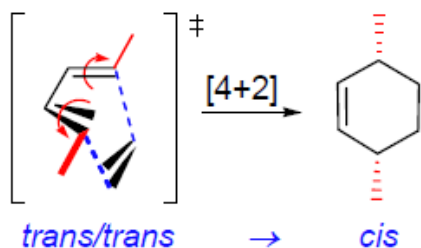
Hinweis: Orbitalenergien und Orbitalkoeffizienten sind für viele Typen von Dienen und Dienophilen tabelliert: vgl. Tabellen in Ian Fleming: „Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen“

Vorlesung OC-V

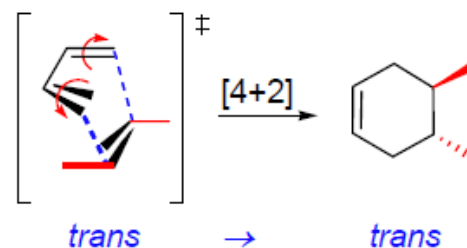
Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion

suprafaciale syn-Addition an beiden Komponenten

ergibt sich aus konzertiertem Ablauf als $\pi_4^4 + \pi_2^2$



analog:
cis/cis → *cis*
cis/trans → *trans*

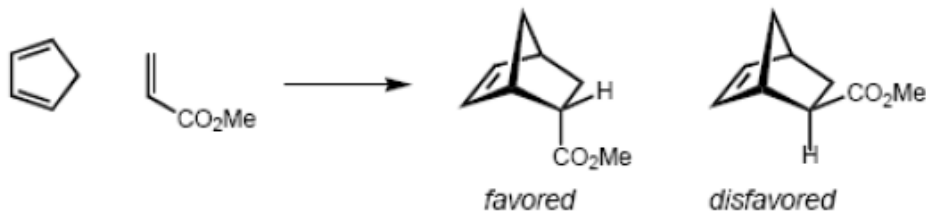


analog:
cis → *cis*

relative Stereochemie der Substituenten bleibt jeweils erhalten.

Die Diels-Alder-Reaktion liefert bevorzugt das endo-Addukt

Alder'sche endo-Regel

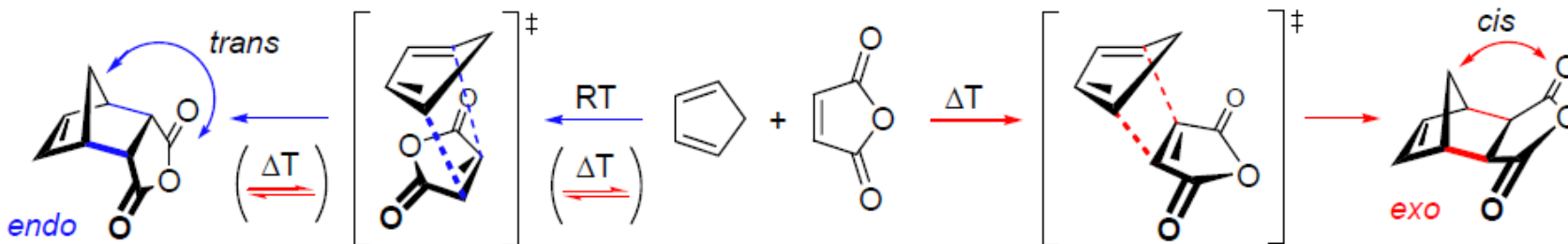


endo Produkt kinetisch bevorzugt, aber exo thermodynamisch stabiler

Definition:

endo (exo) = trans (cis) zur kürzeren Brücke

Bei höheren Temperaturen reversibel → exo-Produkt

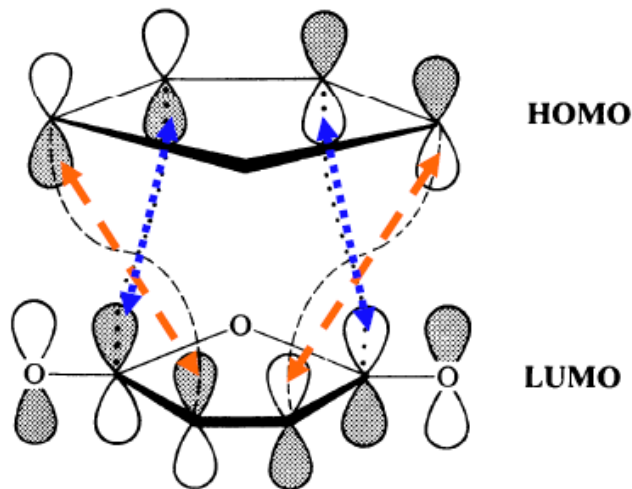


Vorlesung OC-V

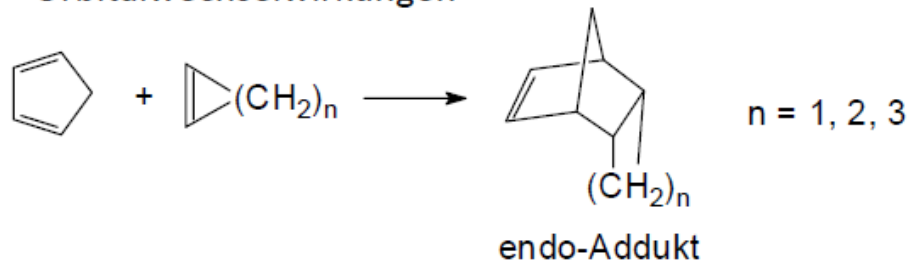
Endo-Selektivität

Möglicher Grund: sekundäre Orbitalwechselwirkungen

$\text{HOMO}_{\text{Dien}} / \text{LUMO}_{\text{EWG}}$ des Dienophils
 \Rightarrow zusätzliche Stabilisierung!

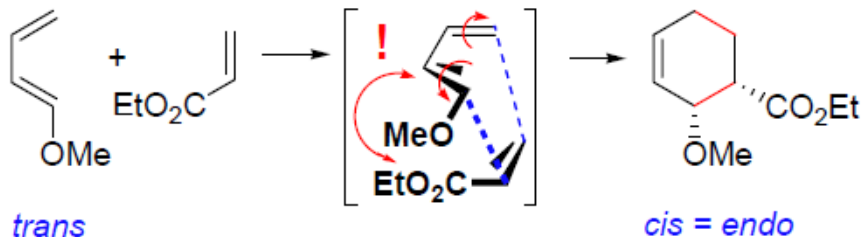


endo-Selektivität aber auch bei Dienophilen ohne weiteres π -System, also ohne sekundäre Orbitalwechselwirkungen



endo-ÜZ ist kompakter: Solvenseffekt?

offenkettige Systeme reagieren analog



zur Existenz oder Nichtexistenz von sek. Orbital-WW vgl.:
Acc. Chem. Res. **2000**, 33, 658-664
J. Comp. Chem. **2007**, 28, 344-361

Auch wenn die Ursache vielleicht noch unklar ist, der Effekt ist eindeutig und unstrittig.

Vorlesung OC-V

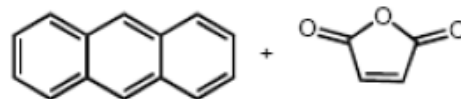
Lewis-Säure-Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen

Zugabe einer Lewis-Säure (LA) erhöht sowohl die Geschwindigkeit als auch die Selektivität

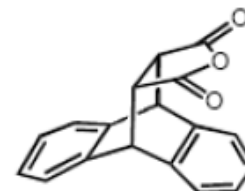


noch elektronenärmer

LA = SnCl₄, ZnCl₂, AlCl₃, Et₂AlCl....



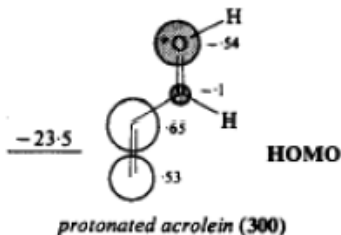
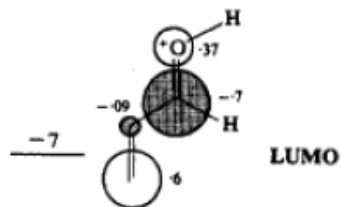
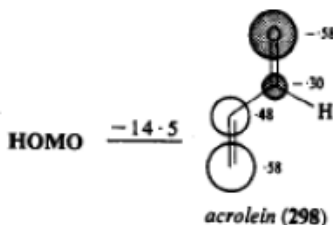
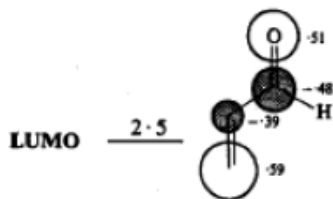
with AlCl₃ (1.0 equiv.), t_{1/2} < 1 min
without AlCl₃ t_{1/2} = 2400 h



Yates, Eaton, JACS 1960, 82, 4436.

FMO-Analyse = Absenkung des LUMO

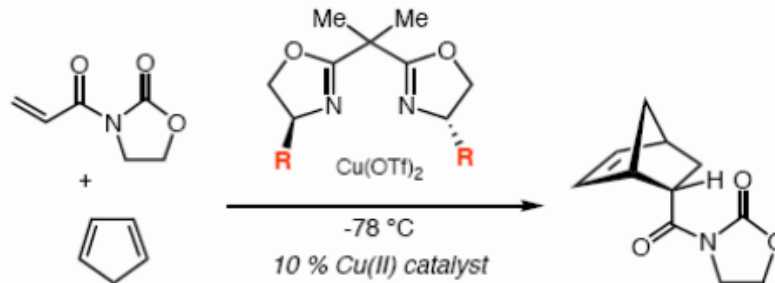
HOMO/LUMO Abstand wird kleiner → Reaktion wird schneller



Modell:
protoniertes Acrolein

K. Houk, JACS 1973, 95, 4094.

Enantioselektive Katalyse durch chirale Lewis-Säuren!



Catalyst (R) Endo ee

R = Ph 30%

R = CHMe₂ 58%

R = CMe₃ >98%

Temp	Endo ee
-50 °C	98%
0 °C	92%
25 °C	86%

JACS 1993, 115, 6460

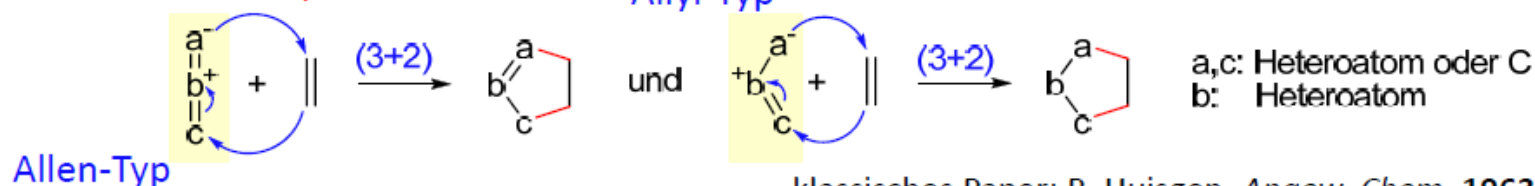
1,3-Dipolare Cycloadditionen

Achtung: Nomenklatur lt. IUPAC
 [4+2] = Zahl der beteiligten Elektronen
 (3+2) = Zahl der reagierenden Atome

[4+2]-Cycloaddition: 4π -Komponente ist ein 1,3-Dipol bzw. kann als 1,3-Dipol formuliert werden; wichtig zur Synthese von 5-Ring-Heterocyclen.

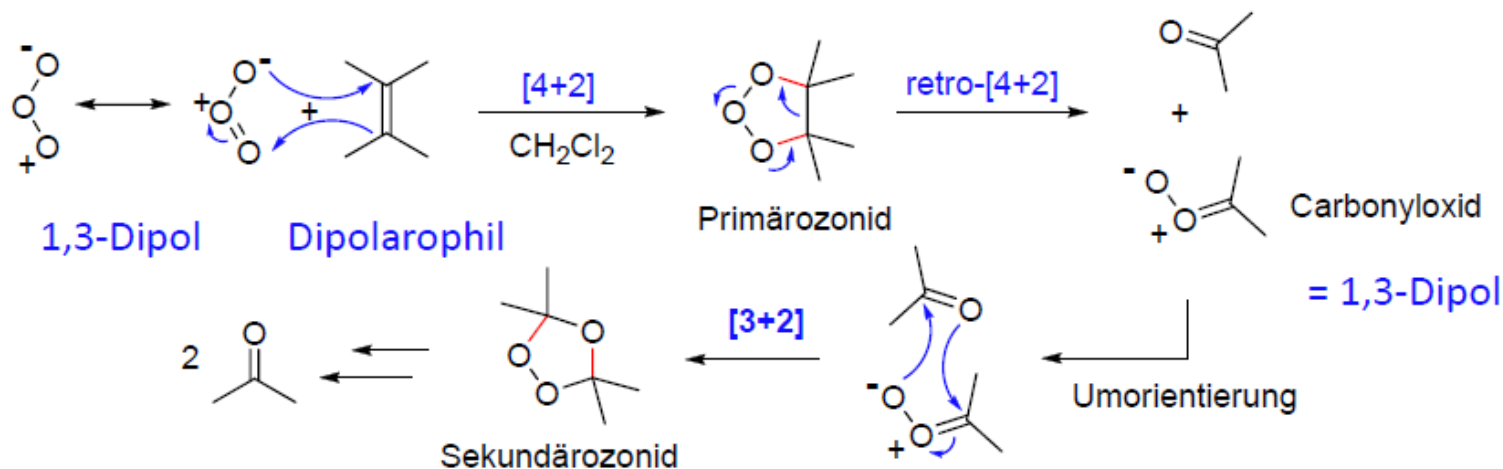
Chem. Rev. **2005**, *105*, 2765-2809

2 Arten von 1,3-Dipolen



klassisches Paper: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604, 742

bekannt aus der Grundvorlesung: **Ozonolyse**



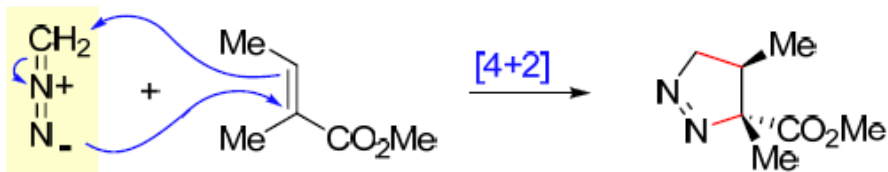
Mechanismus der Ozonolyse:

Criegee *Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, *14*, 745.

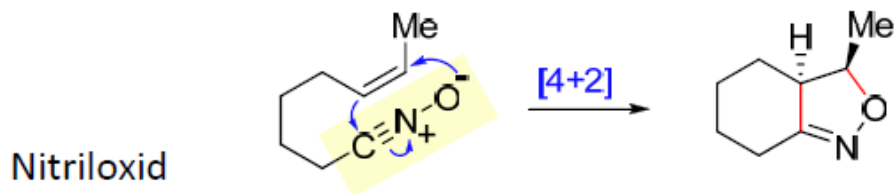
Vorlesung OC-V

Beispiele für 1,3-dipolare Cycloadditionen

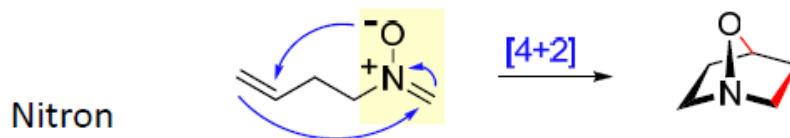
Gute Dipolarophile: Alkene, Alkine, Nitrile, Ketone, Imine, Thioketone,...



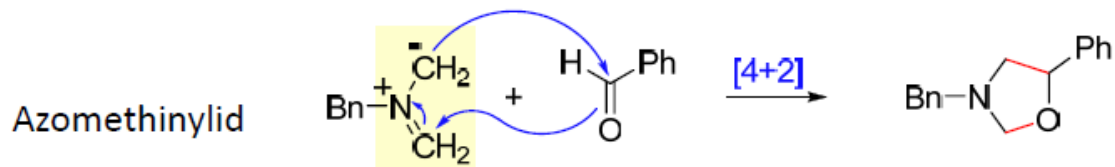
Diazomethan



Nitriloxid



Nitron

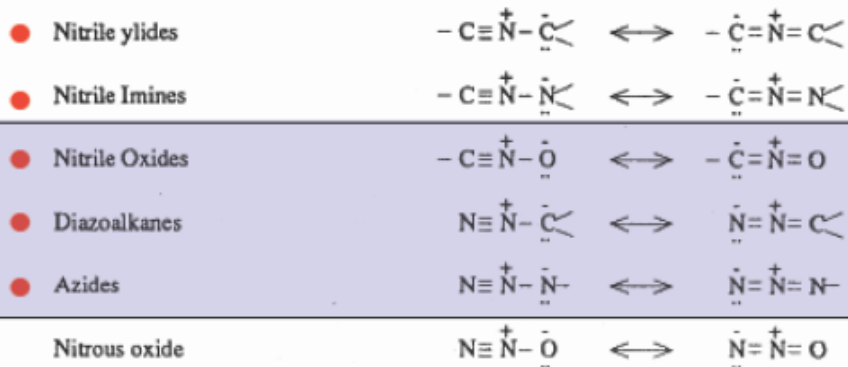


Azomethinylid

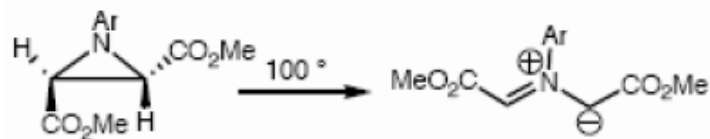
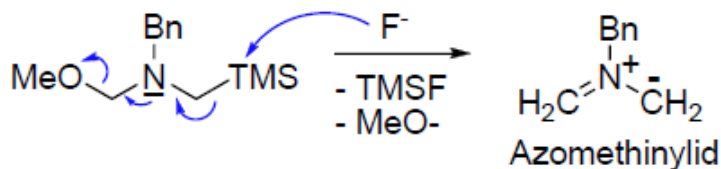
Vorlesung OC-V

Beispiele für 1,3-Dipole

Propargyl-Allenyl-Typ: linear

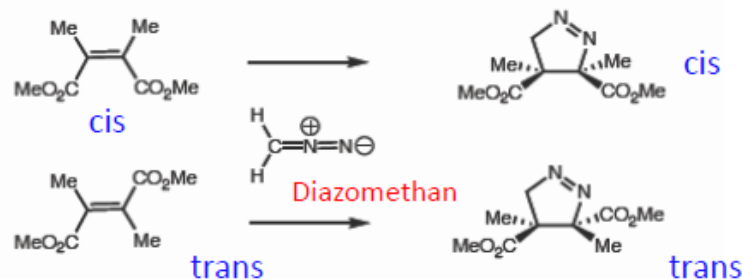


Häufig werden die 1,3-Dipole *in situ* erzeugt und direkt umgesetzt:

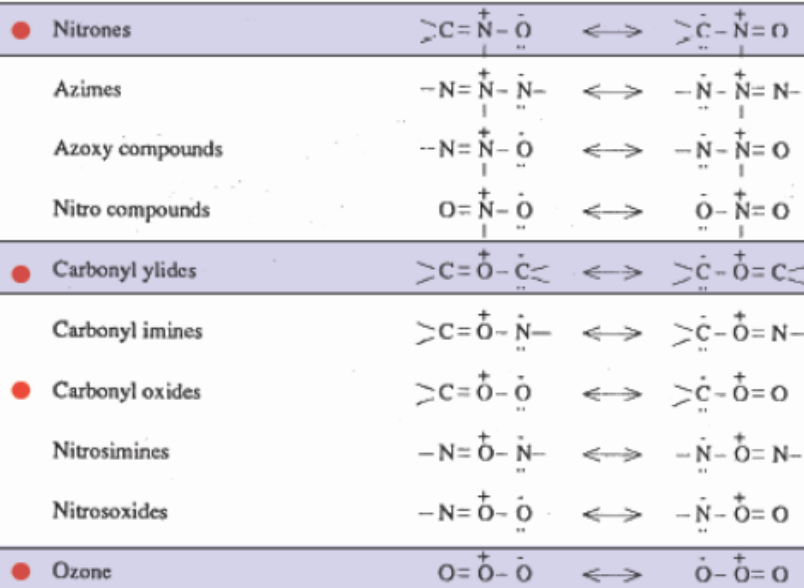
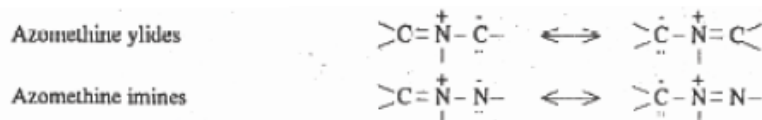


konrotatorische Rinföfnung

1,3-dipolare Cycloadditionen sind syn-Additionen



Allyl-Typ: gewinkelt

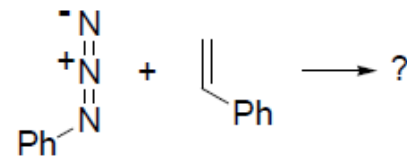


Vorlesung OC-V

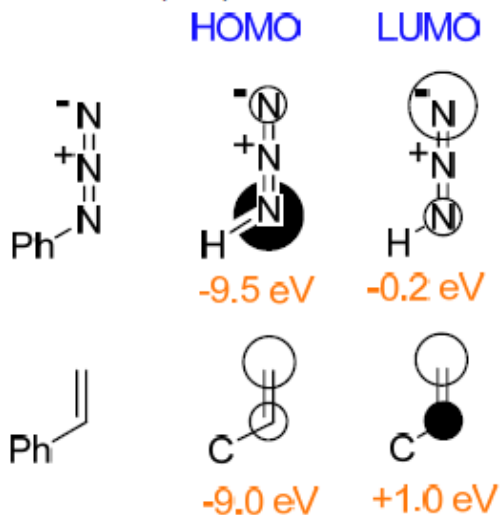
Beispiel: Phenylazid + Styrol

aus Literatur: Orbitalenergien und -koeffizienten

Tabellen in *JACS* **1973**, *95*, 7287



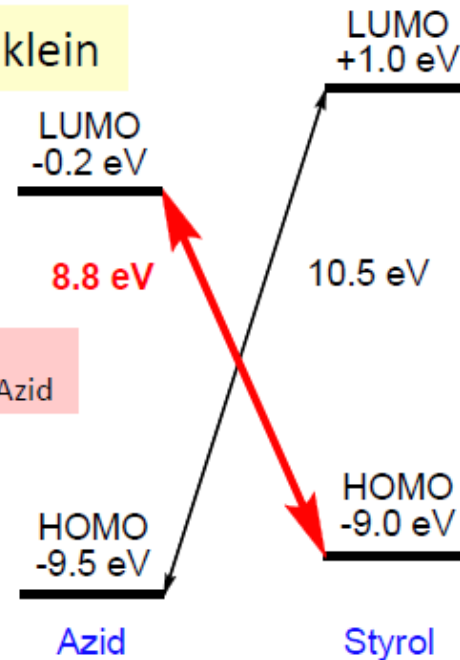
mögliche HOMO/LUMO-WW



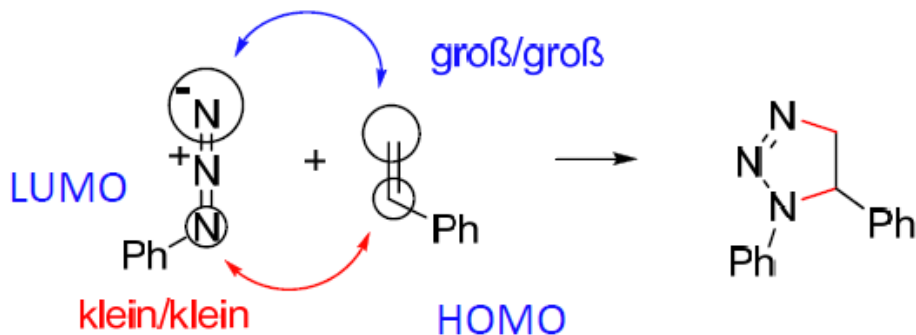
$\Delta E_{\text{HOMO/LUMO}}$ möglichst klein

wichtige WW

HOMO_{Styrol}/LUMO_{Azid}



Regioselektivität so, dass Überlappung optimal



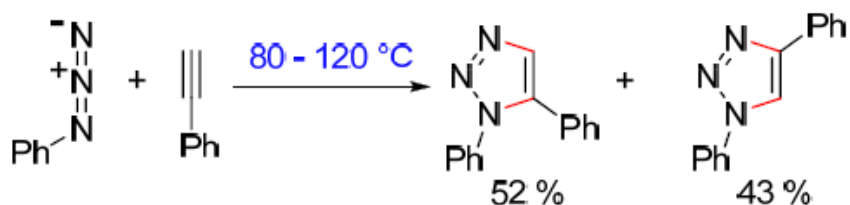
Achtung: nicht immer ist eine WW eindeutig besser, außerdem spielen auch sterische Faktoren eine große Rolle → häufig erhält man Gemische

Vorlesung OC-V

„Click“-Chemie

Besondere Bedeutung hat die Cu-katalysierte Addition von Aziden an Alkine: **Click-Chemie**

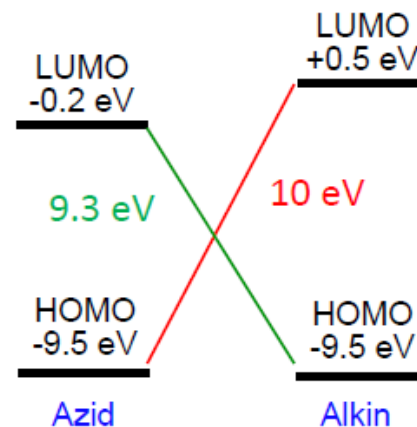
Reaktion geht auch unkatalsiert gut, aber besitzt keine Regioselektivität



beide HOMO/LUMO-WW ähnlich

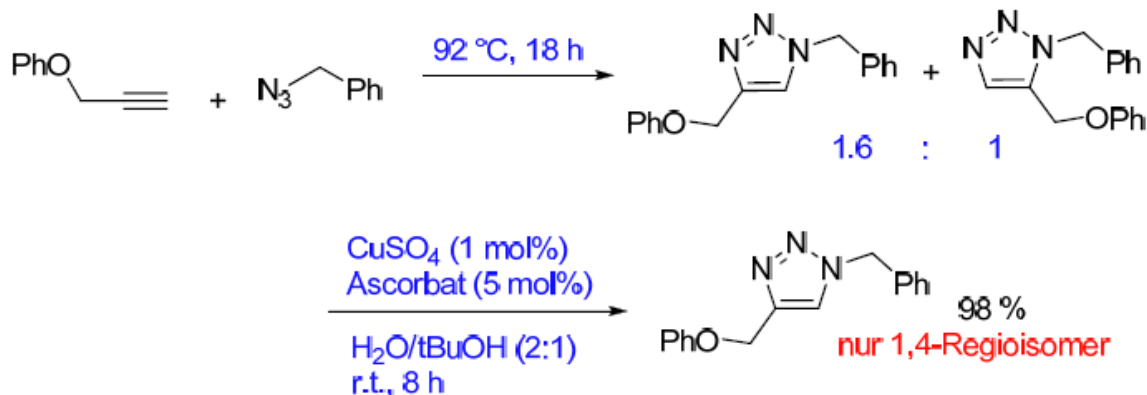
$$\Delta\Delta E = 0.7 \text{ eV}$$

zum Vgl. beim Styrol
 $\Delta\Delta E = 1.7 \text{ eV}$



→ Cu-Katalyse: Click-Chemie

Neuere Übersicht *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 1249-1262



- Reaktion schneller (bis zu 10^7)
- Regioselektivität eindeutig (1,4)
- toleriert viele funkt. Gruppen
- in Wasser durchführbar
- Umsatz meist quantitativ
- Cu(I) wird in situ erzeugt aus Cu(II) und Ascorbat

B. K. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2056.

M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057.

Vorlesung OC-V

Mechanismus der Click-Reaktion

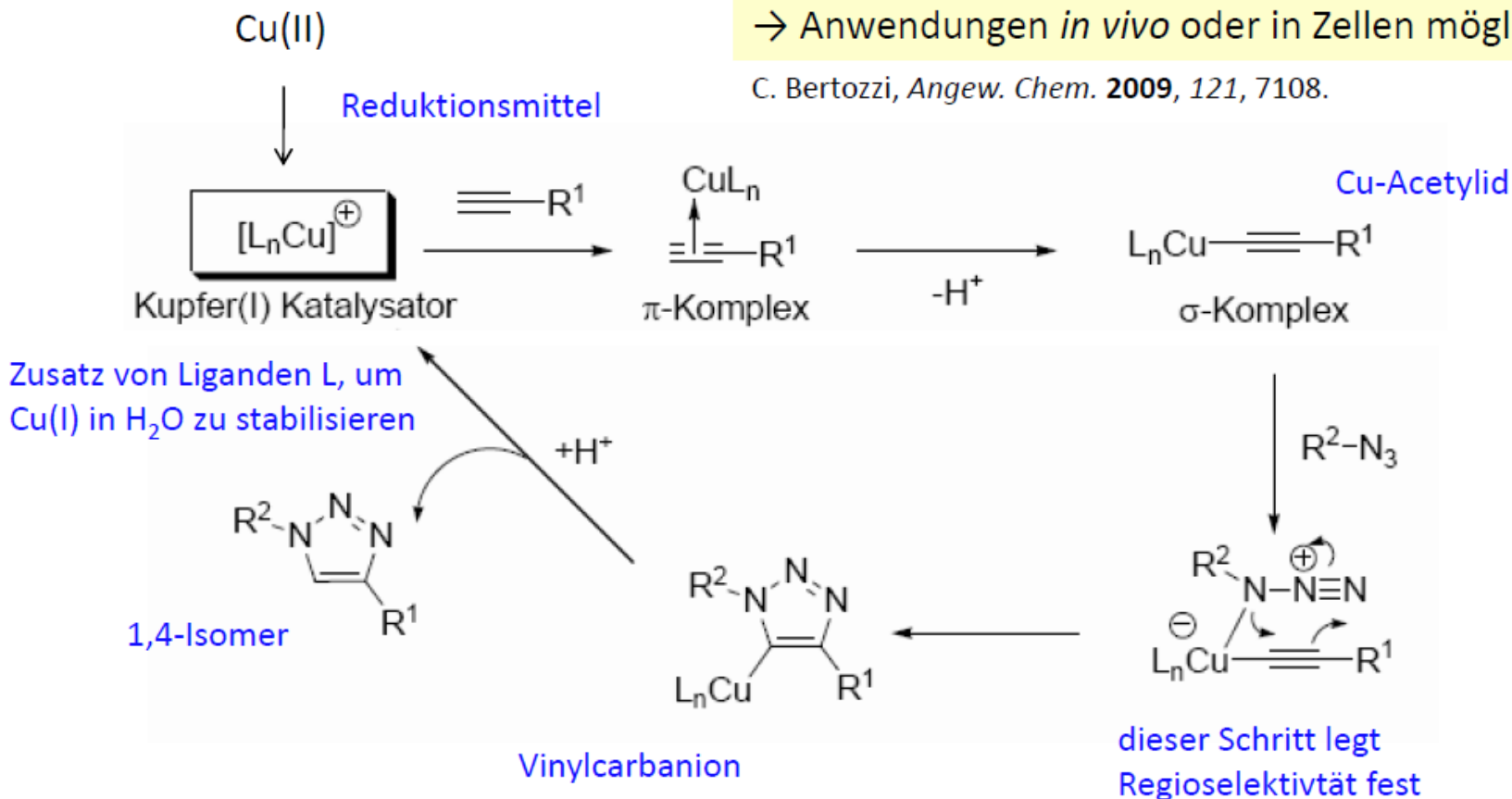
keine klassische 1,3-dipolare Cycloaddition, sondern schrittweise

Sharpless, *JACS* **2005**, 127, 210.

Reaktion ist biokompatibel

→ Anwendungen *in vivo* oder in Zellen möglich

C. Bertozzi, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7108.

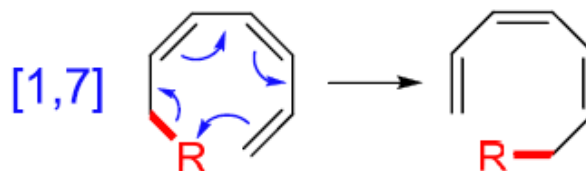
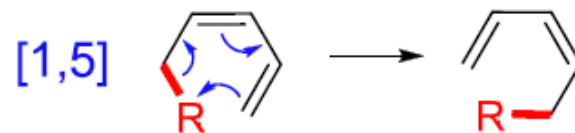
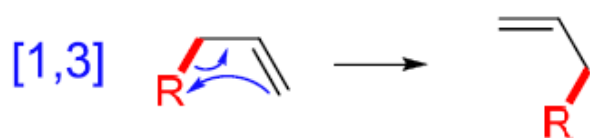
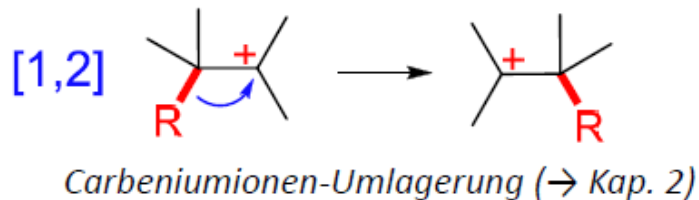


Vorlesung OC-V

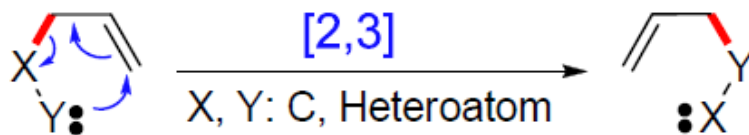
Sigmatropie Umlagerungen

= Wanderung von Substituenten bzw. σ -Bindungen entlang konjugierter π -Systeme
grobe Unterteilung in zwei Gruppen:

[1,n]-sigmatropie Umlagerungen (Verschiebungen)

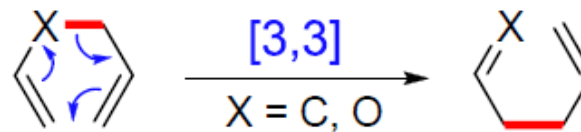


[m,n]-sigmatropie Umlagerungen



Wittig-, Sulfoxid-, Sommelet-Hauser-,
Stevens-, Meisenheimer-Umlagerung

teilweise bereits besprochen in Kap. 3

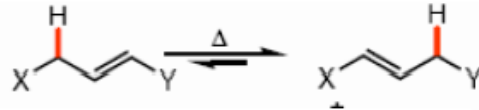


Cope-, Claisen-Umlagerung
und Varianten

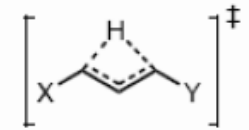
Vorlesung OC-V

[1,3]-Verschiebung

1,3-H-Verschiebung

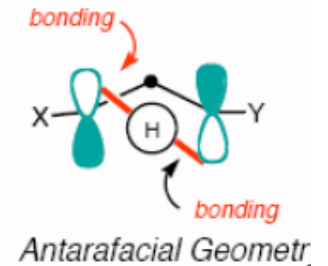
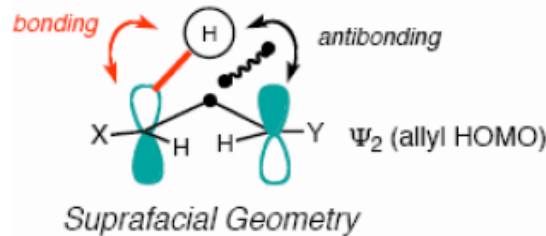


Consider the orbitals needed to construct the transition state (TS).



FMO-Theorie: ÜZ als Diradikal = Allyl• + H•

Betrachtung der beiden SOMOs



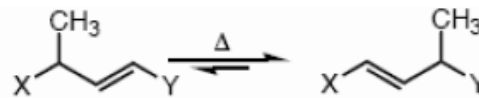
suprafacial verboten, antarafacial erlaubt, aber geometrisch unmöglich

→ bisher sind keine konzertierten 1,3-H-Verschiebungen bekannt

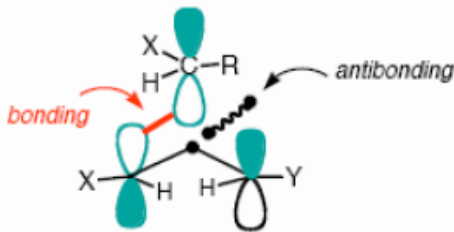


(trotz Aromazität als Triebkraft!)
aber: möglich mittels H⁺-Katalyse

1,3-C-Verschiebung



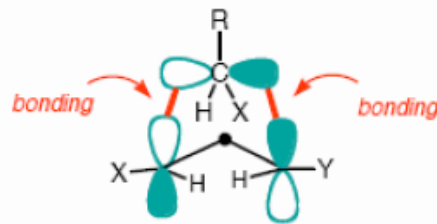
Retention at carbon



Suprafacial on allyl fragment

Synchronous bonding to both termini cannot be achieved from this geometry

Inversion at carbon



Suprafacial on allyl fragment

Synchronous bonding to both termini is possible from this geometry

Wanderung unter *Inversion* am C ist erlaubt, aber geometrisch schwierig
→ nur in gespannten Ringen

Vorlesung OC-V

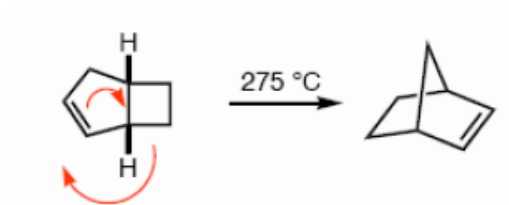
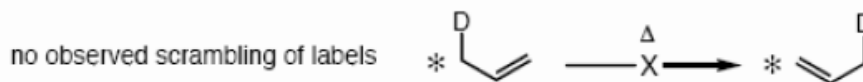
[1,3]-C-Verschiebungen: Wanderung unter Inversion

In offenkettigen Systemen nicht beobachtet

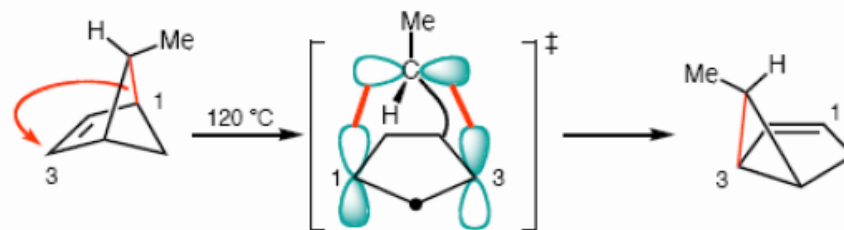
Nur in gespannten Ringen

Triebkraft = **Abbau von Ringspannung**

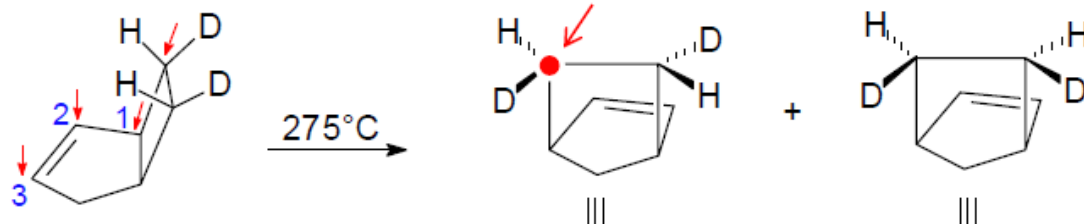
[1,3]-Sigmatropic rearrangements are not common



Inversion



These rearrangements are only seen in systems that are highly strained, an attribute that lowers the activation for rearrangement.

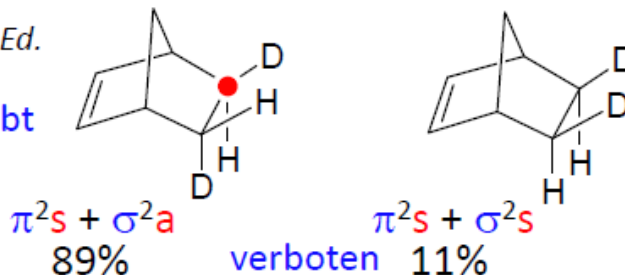


F. Klärner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 674

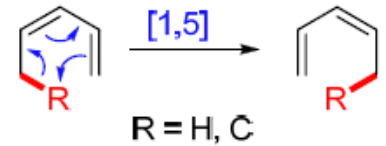
erlaubt

evtl. Reaktion über Diradikal?

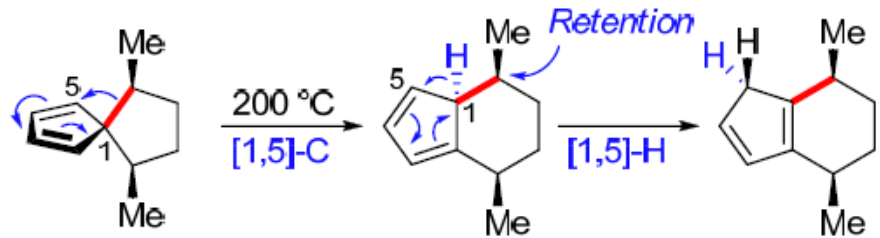
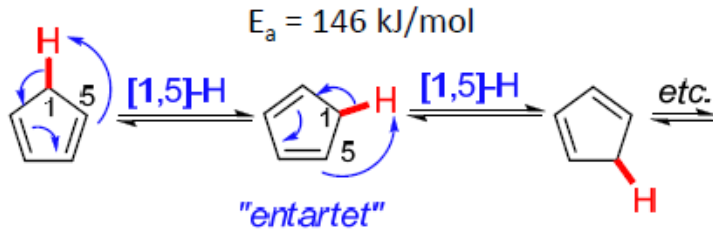
JACS **2001**, 123, 8396



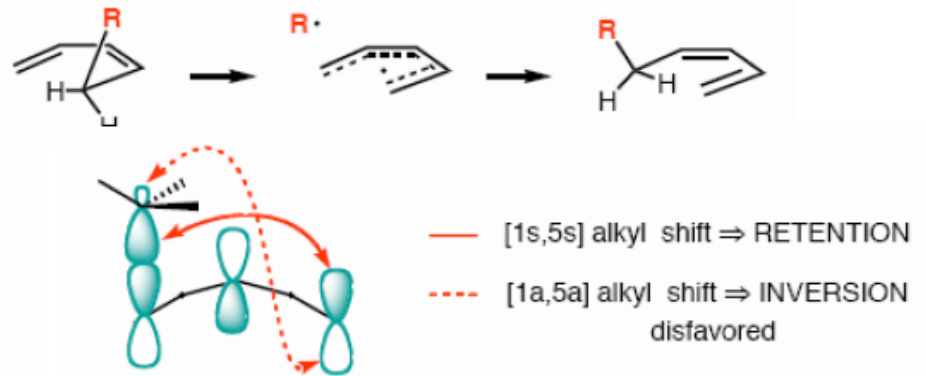
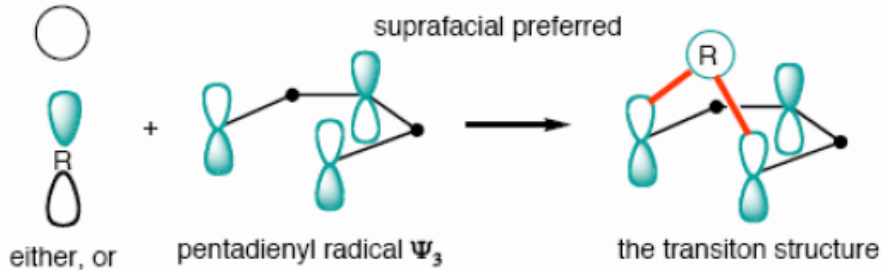
[1,5]-sigmatrope Umlagerungen



Thermisch suprafacial erlaubt, C-Atome wandern unter Retention



FMO-Analyse: Pentadienylradikal + $H\cdot/R\cdot$



Dewar-Zimmermann-Modell



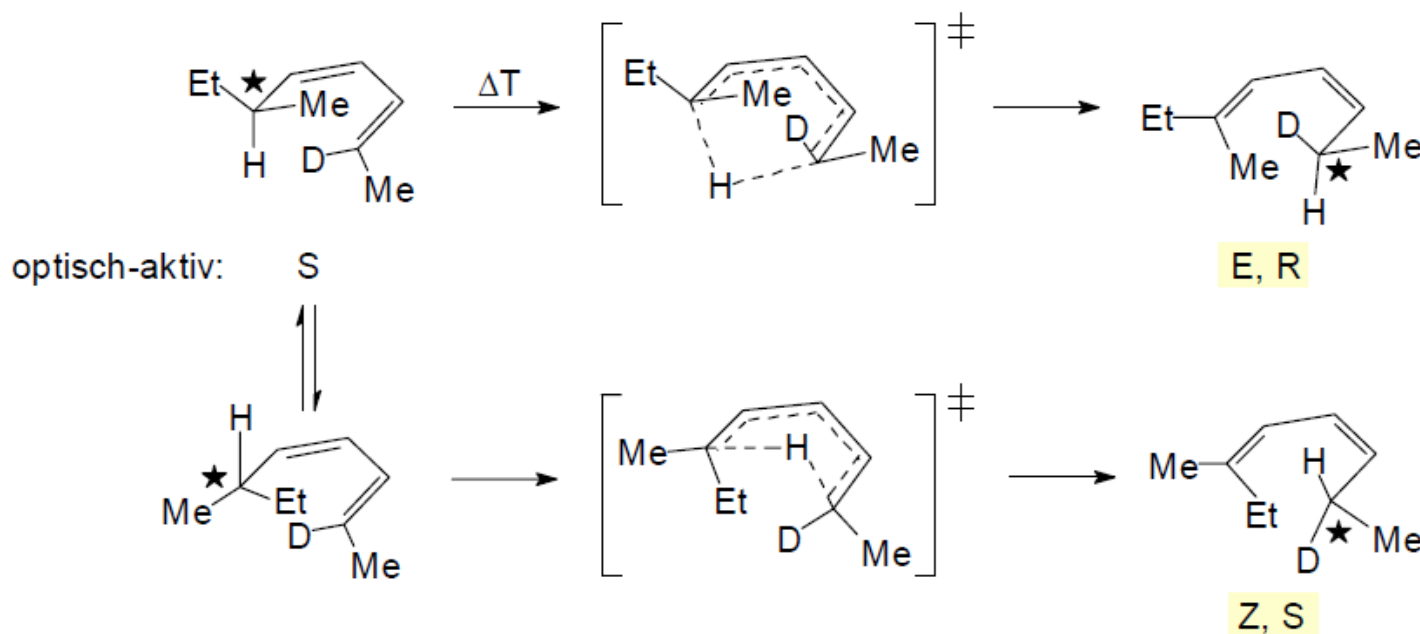
C-Wanderung relativ selten

0 Phasensprünge, Hückel-System mit 6 Elektronen \rightarrow erlaubt

Vorlesung OC-V

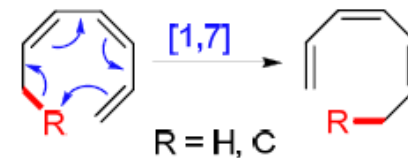
Stereochemischer Nachweis

Der suprafacial Verlauf der 1,5-H-Verschiebung wurde durch stereochemische Analyse experimentell eindeutig nachgewiesen. Ausgehend von einem chiralen 1,3-Pentadien wurden nur die Produkte einer suprafacialen Wanderung erhalten.



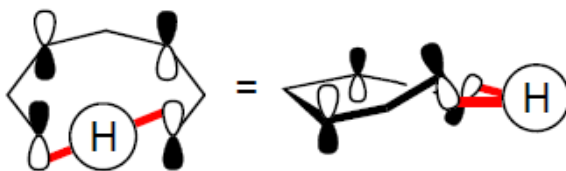
Es wurde kein E,S oder Z,R beobachtet!

[1,7]-sigmatrope Verschiebungen

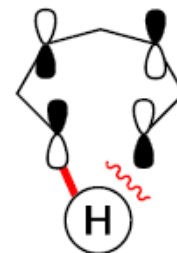


H-Verschiebungen sind nur antarafacial erlaubt, was wegen der Größe des π -Systems diesmal auch geometrisch möglich ist

HOMO des
Heptatrienylradikals



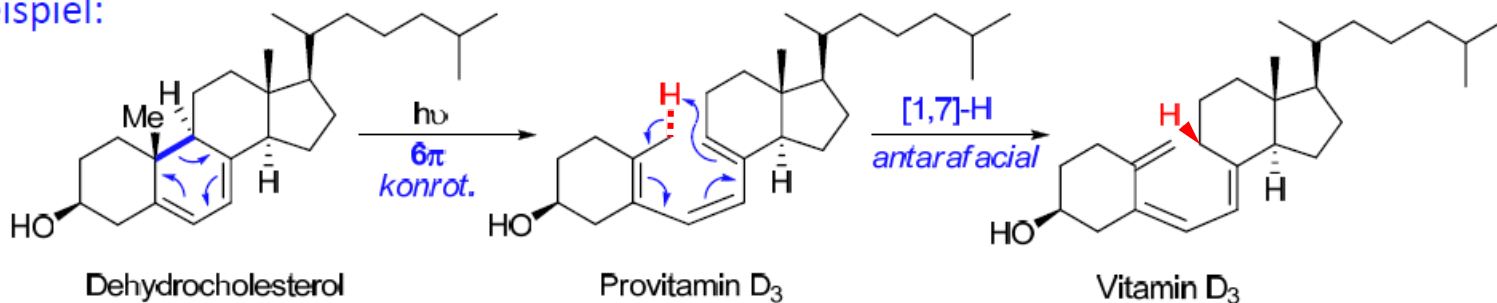
aber



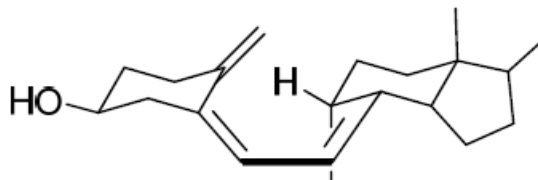
suprafacial
verboten

antarafacial: erlaubt

Beispiel:



Für diese Reaktion wird Sonnenlicht benötigt! Ohne Sonne auf die Haut gibt es kein Vitamin D.

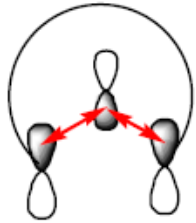


antarafaciale Geometrie durch Konformation bereits vorgegeben

C-Wanderung (selten): suprafacial unter Inversion, antarafacial unter Retention

Vorlesung OC-V

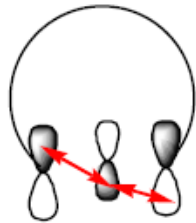
Zusammenfassung: [1,n-]-C-Verschiebungen



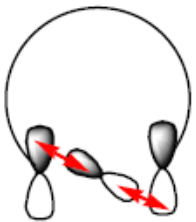
suprafacial mit Retention: Hückelsystem, thermisch erlaubt für $4n+2$ Elektronen



suprafacial mit Inversion: Möbiussystem, thermisch erlaubt für $4n$ Elektronen



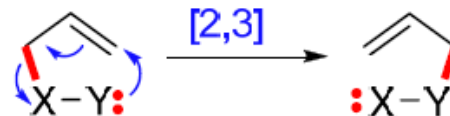
antarafacial mit Retention: Möbiussystem, thermisch erlaubt für $4n$ Elektronen



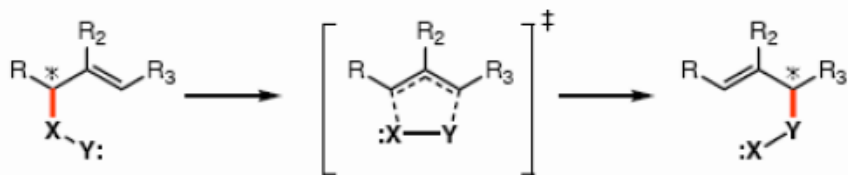
antarafacial mit Inversion: Hückelsystem, thermisch erlaubt für $4n+2$ Elektronen

Vorlesung OC-V

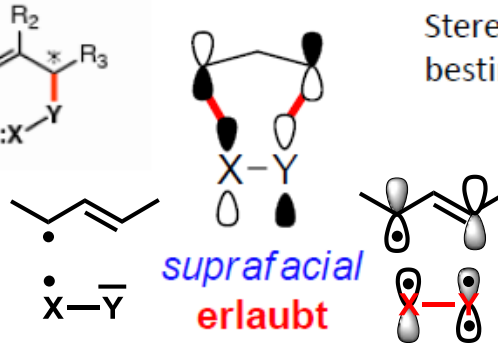
[2,3]-sigmatrope Umlagerungen



[2,3]: das eine Ende der σ -Bindung wandert um 2, das andere Ende um 3 Positionen.



viele Kombinationen X-Y möglich
z.B. O-C, S-O, N-C, N-O



Stereozentrum
bestimmt Verlauf



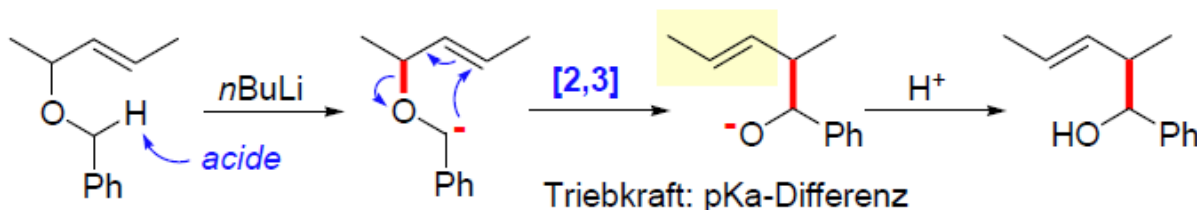
Briefumschlag
[Substituenten möglichst
(pseudo)-äquatorial]

- | | |
|----------------------------|---|
| N-O (amine oxides) | S-P, S-N, S-O (sulfoxides) |
| S-C (sulfur ylids) | O-P (phosphites) |
| O-C (Wittig rearrangement) | N-N, Cl ⁺ -C (haloium ylids) |
| N-C (nitrogen ylids) | P-C, C-C (homoallylic anions). |
| S-S (disulfides) | |

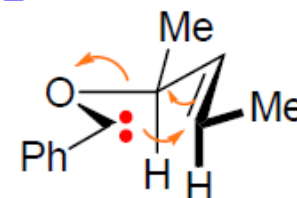
Stereoselektive Synthese von Olefinen
Chiralitätstransfer

Beispiel: Wittig-Umlagerung

nur E-Isomer



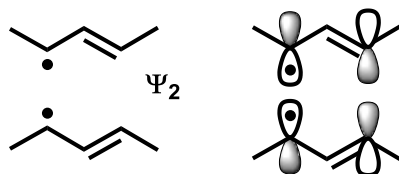
ÜZ



[3,3]-sigmatrope Umlagerungen

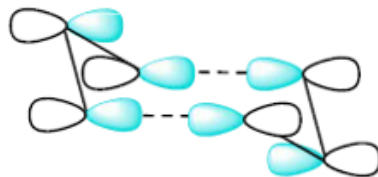
- Gleichgewichtsreaktion
beeinflusst durch Stabilität von Edukt / Produkt
- Übergangszustand: Sessel (>> Boot)
→ Substituenten möglichst äquatorial
→ determiniert Stereochemie / Chiralitätstransfer

HOMO = LUMO
= Allylradikal

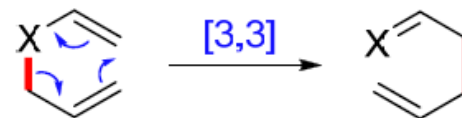


Dewar-Zimmerman

0 Phasensprünge, Hückel-System
mit 6 Elektronen → erlaubt



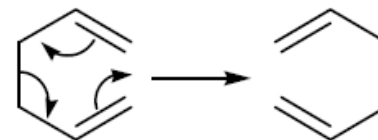
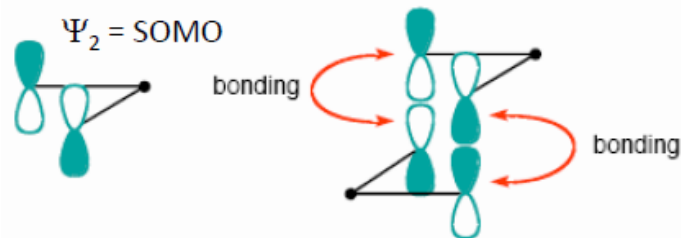
Reaktion ist suprafacial erlaubt



X = C: Cope-Umlagerung

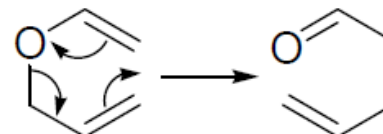
X = O: Claisen-Umlagerung

FMO-Analyse: 2 Allylradikale



$$\Delta H^\ddagger = 140 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -57.7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$



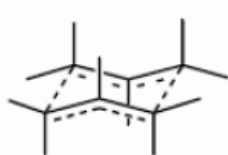
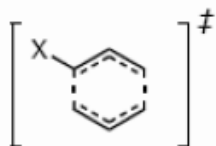
$$\Delta E^\ddagger = 128 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -32 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

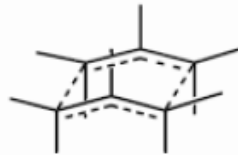
Vorlesung OC-V

Stereochemie der Cope-Umlagerung

Die Woodward-Hoffman-Regeln sagen einen suprafacialen Verlauf voraus, aber besitzt der ÜZ eine Sessel- oder eine Wannen-Konformation?



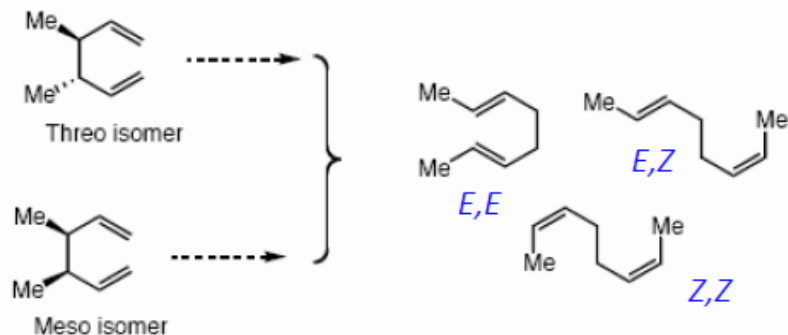
CHAIR



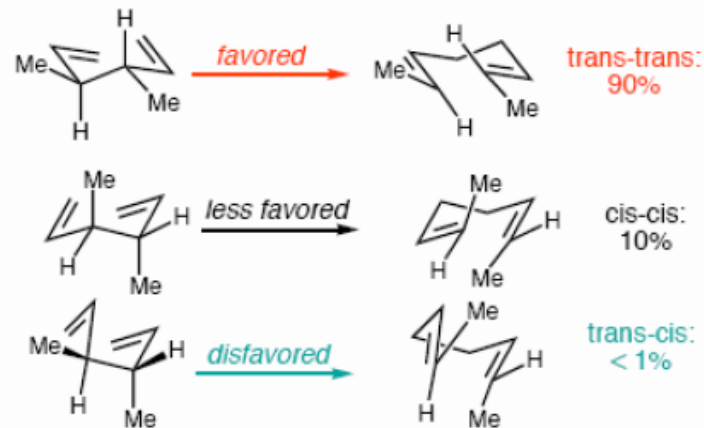
BOAT

Stereochemische Untersuchungen beweisen eindeutig, Sessel ist um etwa 25 kJ/mol günstiger.

Das Experiment:



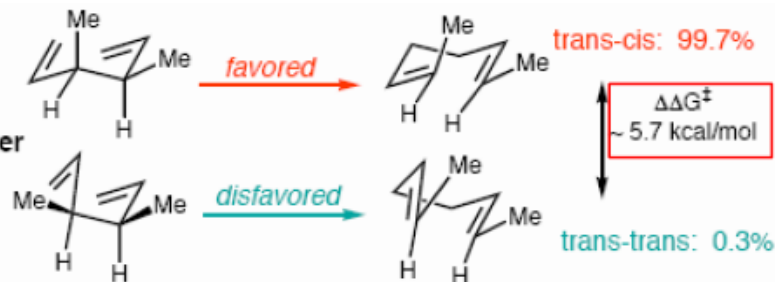
The Results



Results:
Threo Isomer

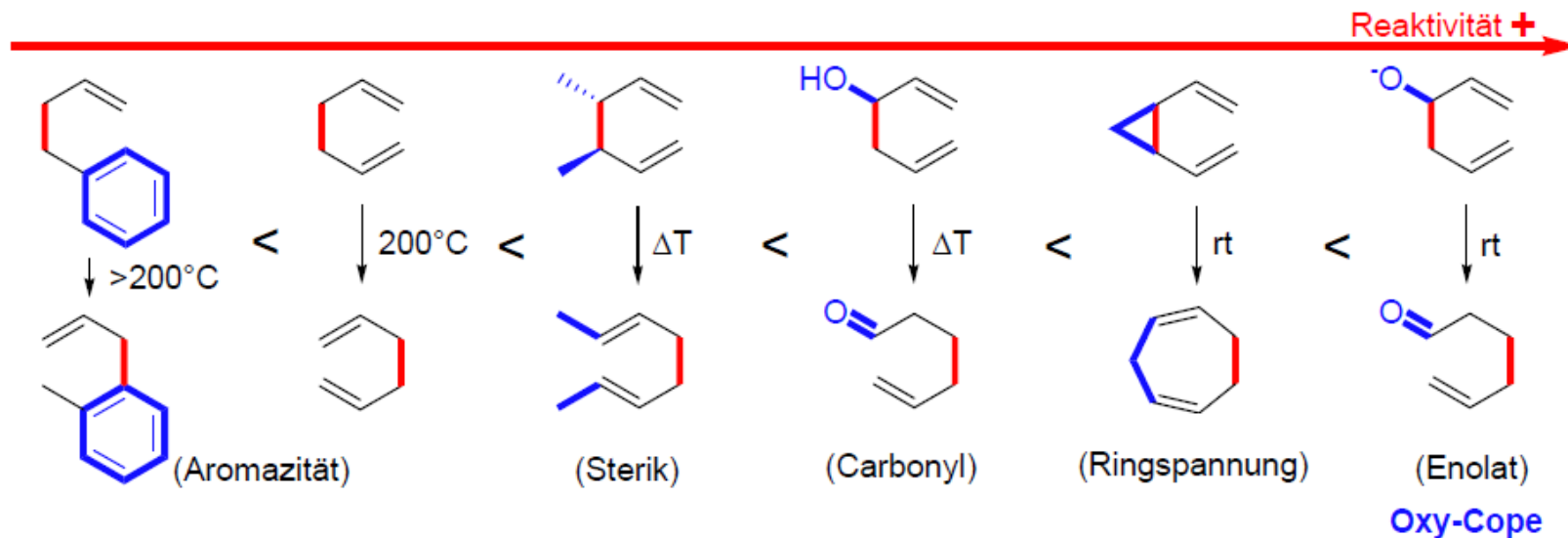
Threo liefert nur *E,E*- bzw. *Z,Z*-Dien
Meso liefert nur *E,Z*-Dien
→ ΔE_a ca. 25 kJ/mol

Results:
Meso Isomer

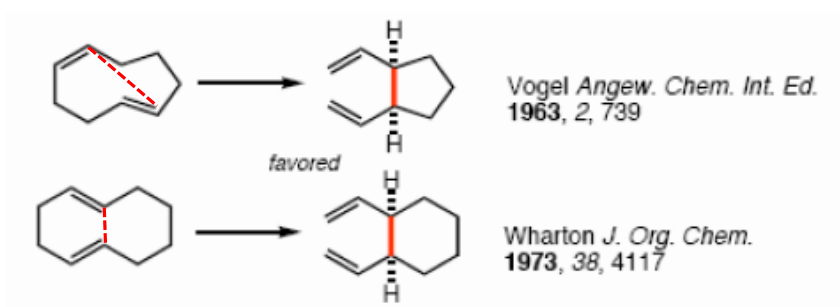


Vorlesung OC-V

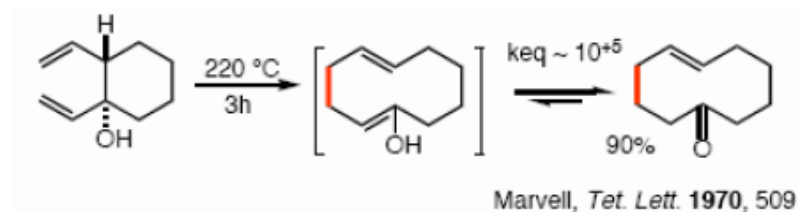
Cope-Umlagerung: Reaktivität verschiedener Substrate



Abbau von Ringspannung



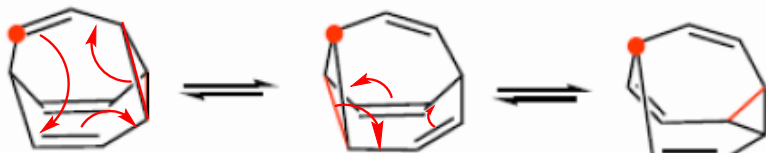
Tautomerisierung



Vorlesung OC-V

Moleküle mit fluktuierender Struktur

Bullvalen



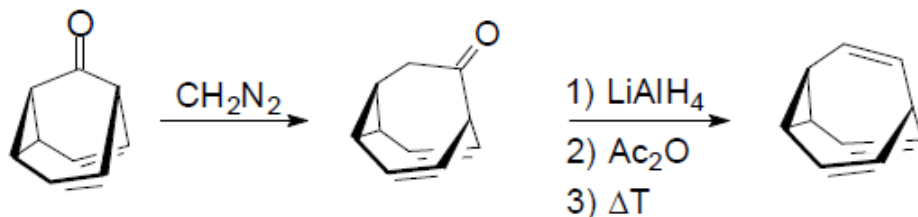
$$E_a = 58.2 \text{ kJ/mol}$$

> 1.2×10^6 Strukturen, die durch schnelle Cope-Umlagerungen ineinander übergehen
→ Mittelung aller C's und H's
→ 1 Signal im NMR

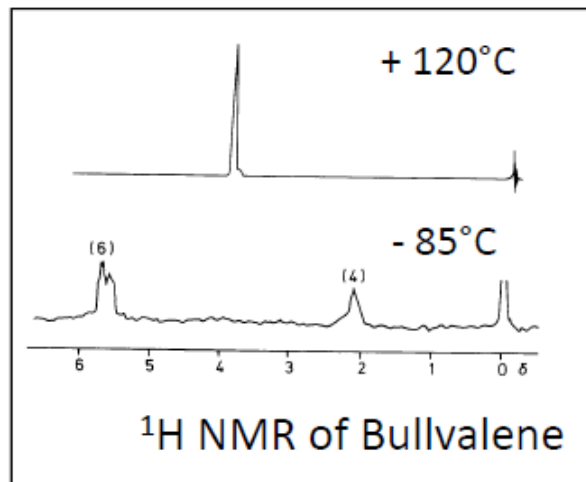
Hinweis: Es handelt sich um echte Gleichgewichte, es existiert keine symmetrische Anordnung für 10 Teilchen auf einer Kugeloberfläche.

Synthese W. v. E. Doering

Tiffeneau-Demjanow-Reaktion



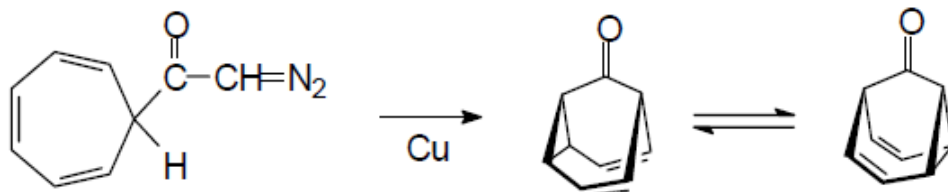
Tetrahedron **1967**, 23, 3943-3963



^1H NMR of Bullvalene

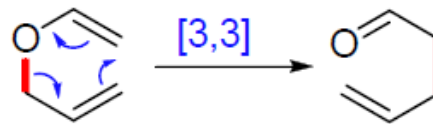
Vorläufer-Molekül: Barbaralon

Cu-induzierte Carben-Addition

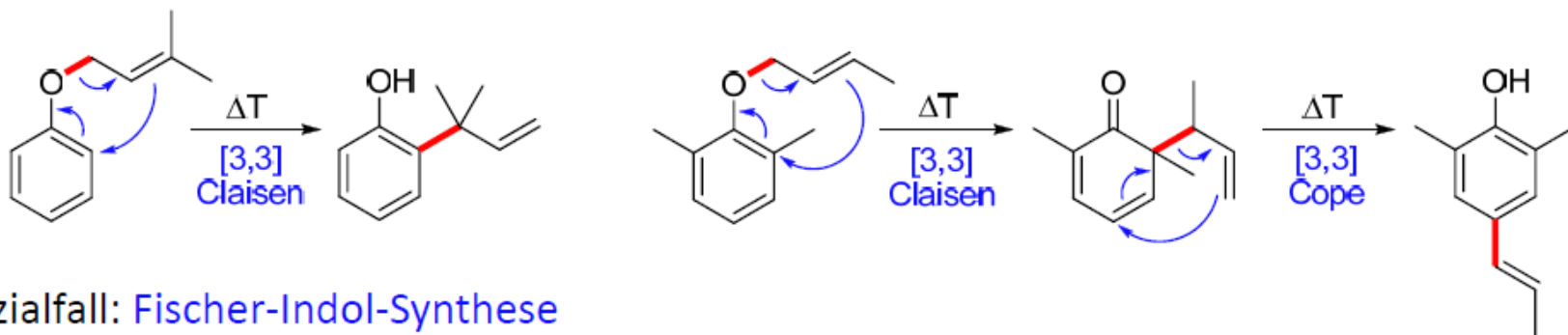


Tetrahedron **1963**, 19, 715-737

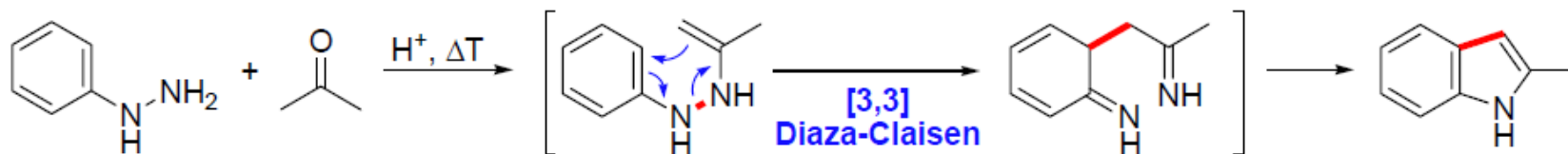
Claisen-Umlagerung



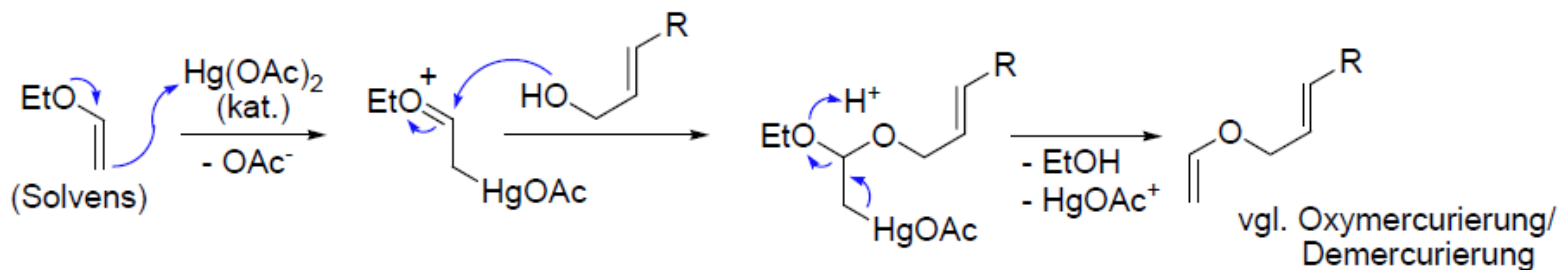
Klassische Claisen-Umlagerung: Allylvinylether oder Allylphenylether



Spezialfall: Fischer-Indol-Synthese



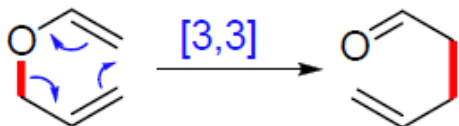
Synthese von Allylvinylethern:



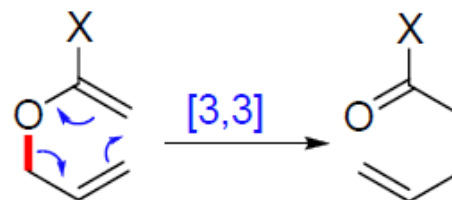
Vorlesung OC-V

Energiebilanz der Claisen-Umlagerung

Claisen



Varianten:



X = OR, NR₂

Energiebilanz:

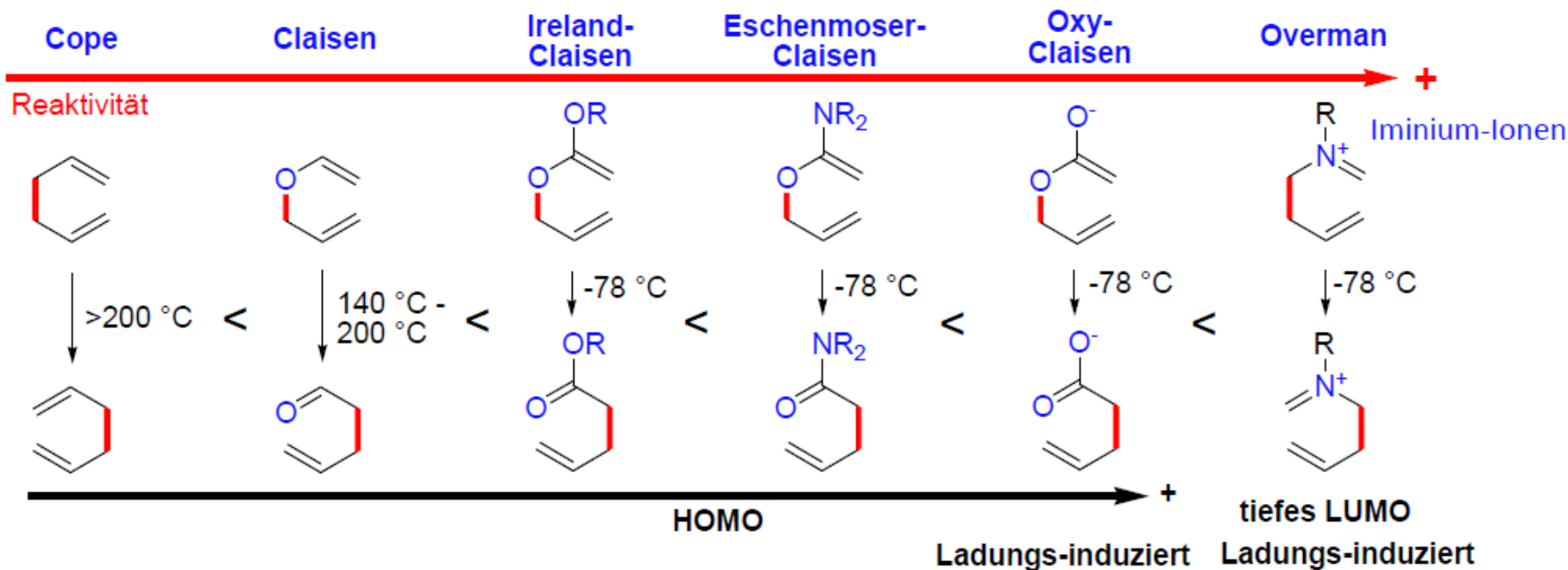
Bruch: π_{C-C} : 270 kJ/mol; σ_{C-O} : 356 kJ/mol

Bildung: π_{C-O} : 356 kJ/mol; σ_{C-C} : 356 kJ/mol

→ Energiegewinn: 86 kJ/mol

Energiebilanz: noch günstiger, da Edukte instabiler und Produkte stabiler

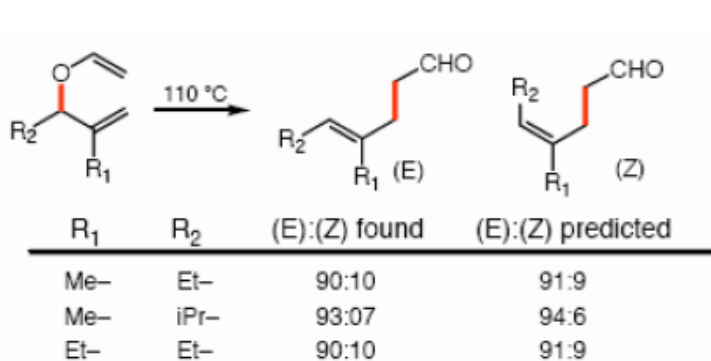
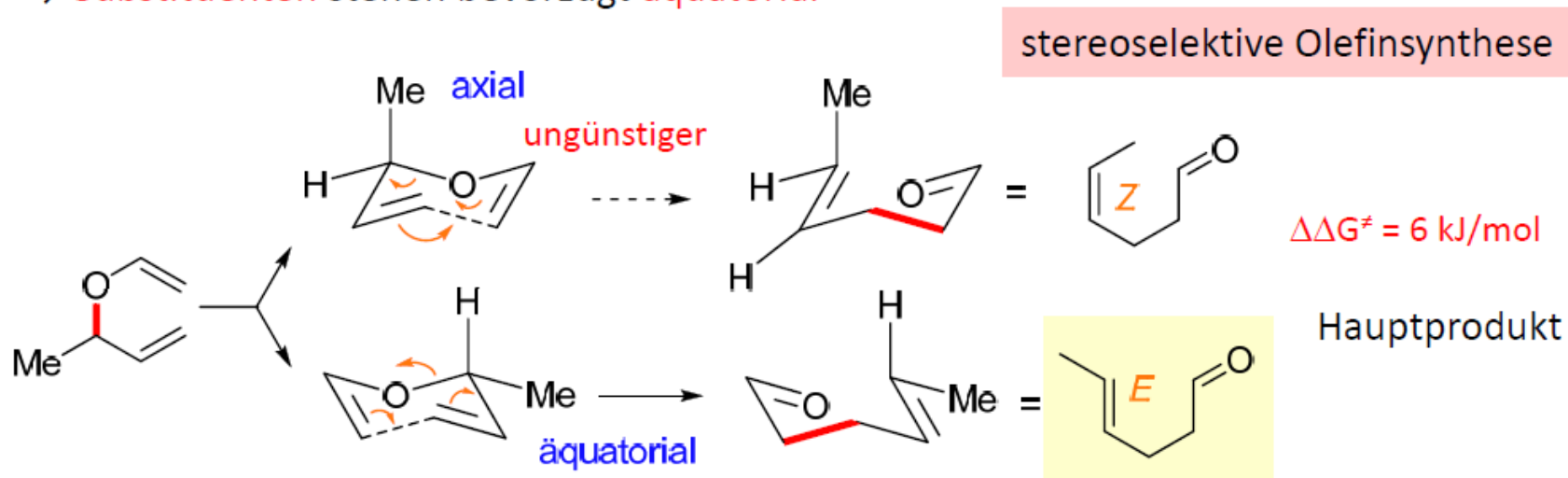
wertvoll für moderne Synthesen



Vorlesung OC-V

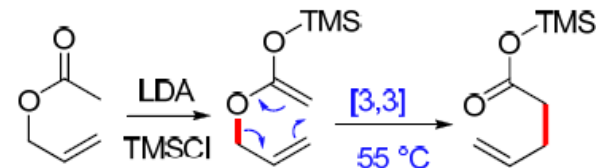
Einfache Diastereoselektivität

Die Claisen-Umlagerung (und ihre Varianten) verläuft über einen **sesselförmigen ÜZ**
 → **Substituenten** stehen bevorzugt **äquatorial**



Diastereoselektivität korreliert mit $\Delta G_{(\text{äq./ax.})}$ für Substituenten bei Cyclohexan

Ireland-Claisen-Umlagerung



Synthetisch wertvollste Variante der Claisen-Umlagerung

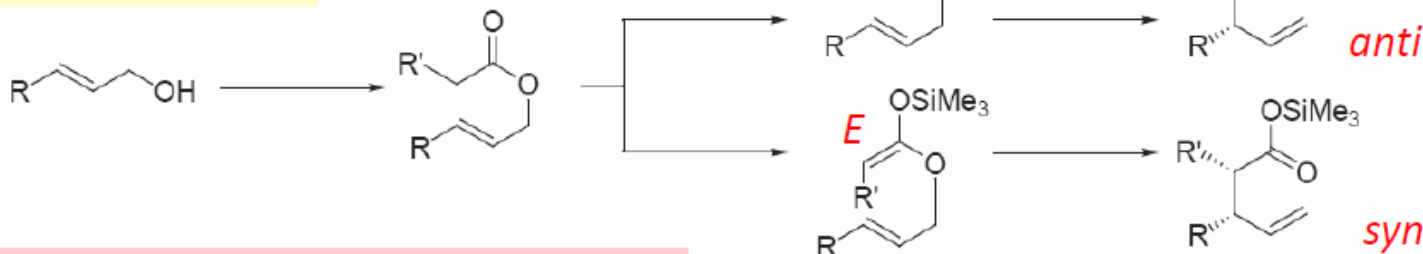
Auch das **freie Enolat** kann eingesetzt werden (Reaktion sogar noch schneller)

Enolat-Geometrie bestimmt Diastereoselektivität

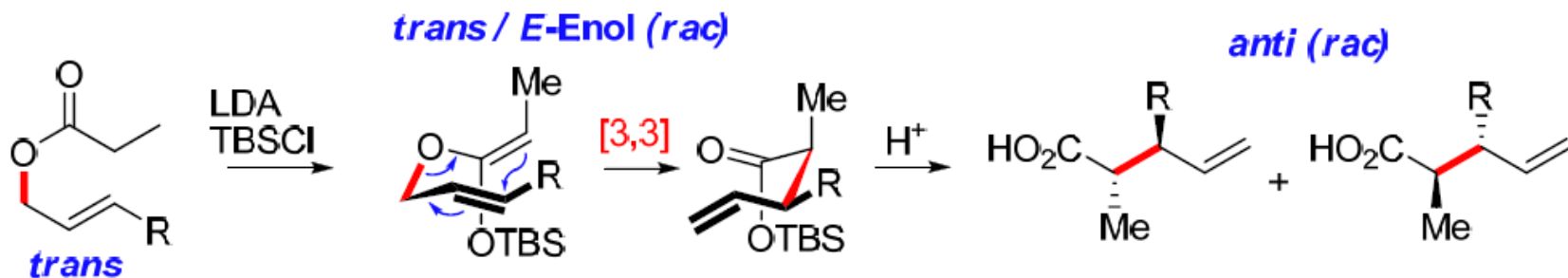
LDA in THF = *E*-Enolat

LDA in THF/HMPT = *Z*-Enolat

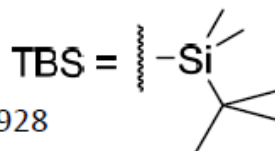
vgl. Kap. 3



Erklärung: sechsgliedriger Sessel-förmiger ÜZ



LDA: ***E*-Enolat** (kinetisch)



Vorlesung OC-V

Allgemeine Formel der Woodward-Hoffmann-Regeln

Eine pericyclische Reaktion ist konzertiert erlaubt, wenn

- a) sie über einen **aromatischen Übergangszustand** verläuft (Dewar-Zimmermann-Modell).
- b) **HOMO** und **LUMO** bindend überlappen (Fukui).
- c) alle besetzten Molekülorbitale unter **Erhalt ihrer Symmetrie** kontinuierlich ineinander übergehen (Woodward-Hoffmann).

3 Methoden beschreiben modellhaft denselben Sachverhalt – alle sind gleichwertig. Dieser Sachverhalt kann sehr kompakt in einer *Merkregel* zusammengefaßt werden:

**„odd-supra-dis,
even-antara con“**

Sie beschreibt die Gesetzmäßigkeit der Woodward-Hoffmann-Regeln für den thermischen Fall.

Vorlesung OC-V

Allgemeine Formel der Woodward-Hoffmann-Regeln

„**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.

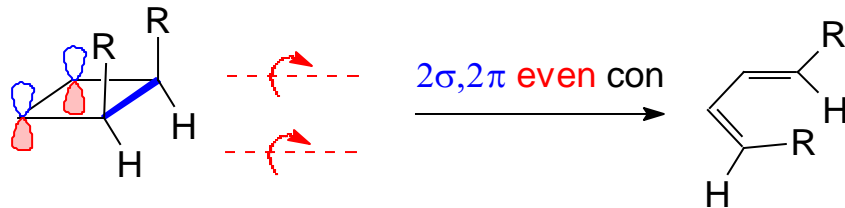
Ist die Anzahl der reagierenden Elektronenpaare (π und σ) **gerade**,
so verläuft eine Cycloaddition bzw. sigmatrope Umlagerung **antarafacial**
bezüglich *einer* Komponente, eine elektrozyklische Reaktion hingegen
conrotatorisch.

Photochemische konzertierte Reaktionen verlaufen genau **umgekehrt** zu
thermischen.

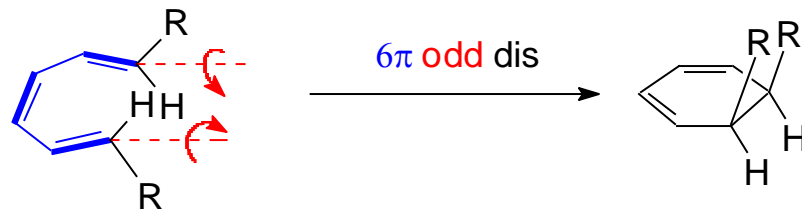
Vorlesung OC-V

Beispiele

Cyclobuten – Ringöffnung



1,3,5-Hexatrien – Ringschluss



„**odd-supra-dis,**
even-antara con“

1,3,5,7-Octatetraen – Ringschluss

