

Vorlesung Reaktionsmechanismen

6. Perizyklische Reaktionen: Sigmatrope Umlagerungen

Inhalt

- Überblick
- Elektrozyklische Reaktionen
- Cycloadditionen
- **Sigmatrope Umlagerungen**

Perizyklische Reaktionen sind Reaktionen, bei denen konzertierte Elektronenverschiebungen ohne das Auftreten von Zwischenstufen zur Bildung einer neuen Verbindung führen. Es gibt daher nur einen Übergangszustand, radikalische oder ionische Spezies treten typischerweise nicht auf.

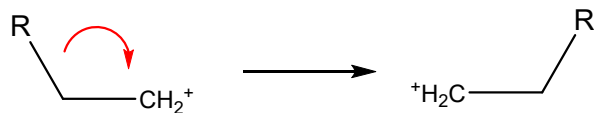
Man unterscheidet hauptsächlich drei Arten von **perizyklischen Reaktionen**:

**Elektrozyklische
Reaktionen**

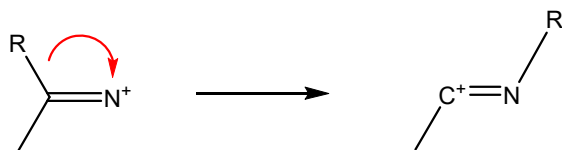
Cycloadditionen

**Sigmatrope
Umlagerungen**

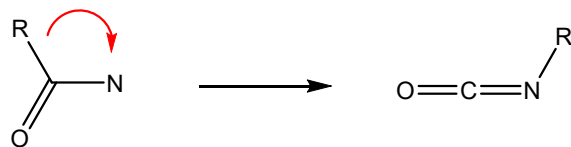
2 Elektronensysteme



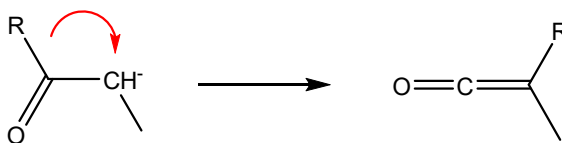
Wagner-Meerwein
Umlagerung



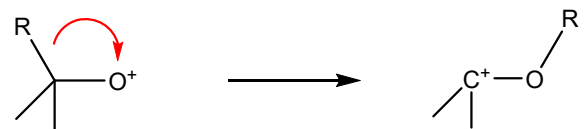
Beckmann-Umlagerung



Curtius Abbau

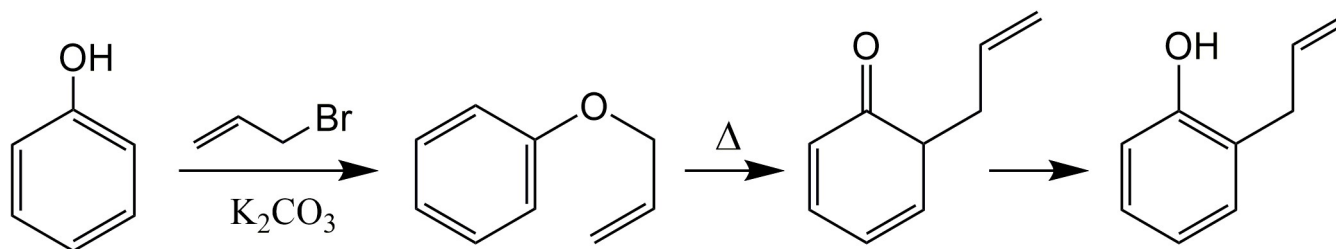
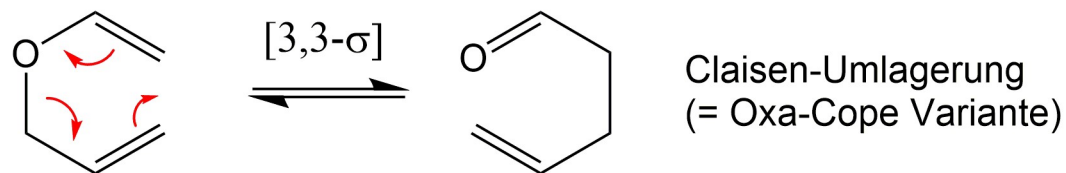
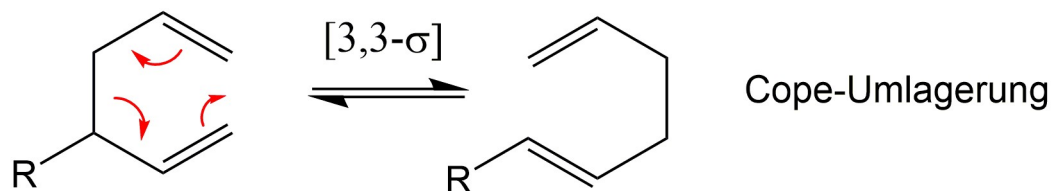


Wolff- Umlagerung

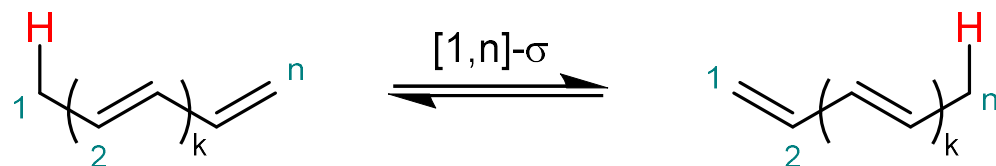


Bayer-Villinger
Umlagerung

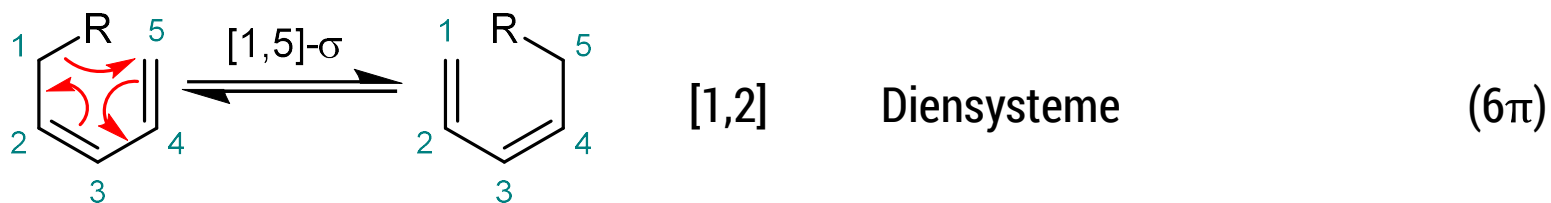
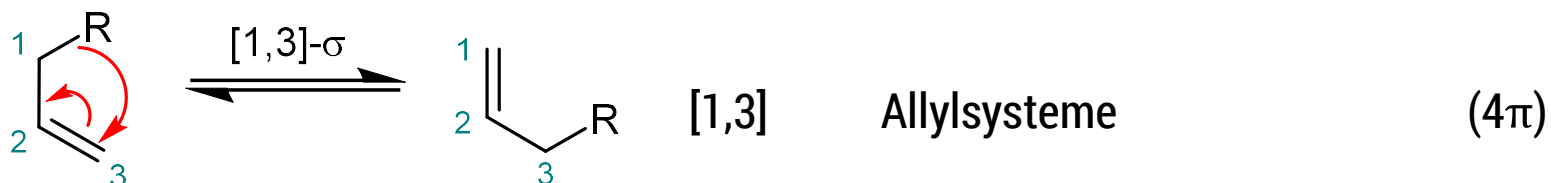
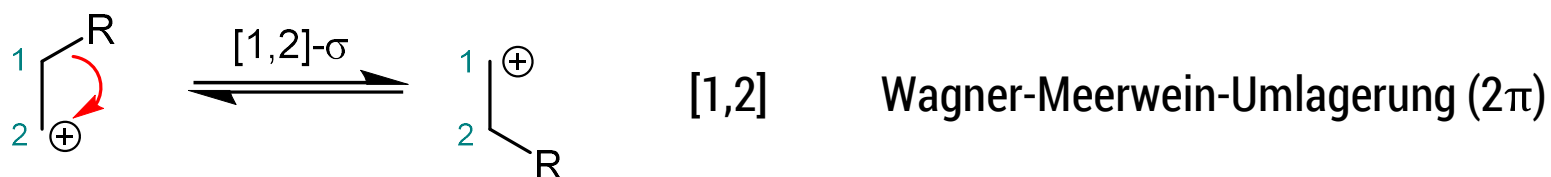
Eine **sigmatrope Umlagerung** bezeichnet eine Wanderung einer σ -Bindung von einem Ende eines π -Systems auf sein anderes.

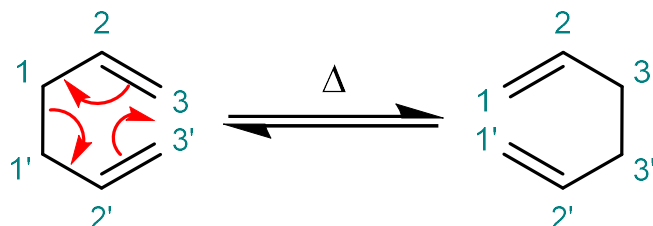


[1-n]-σ-trope Umlagerungen



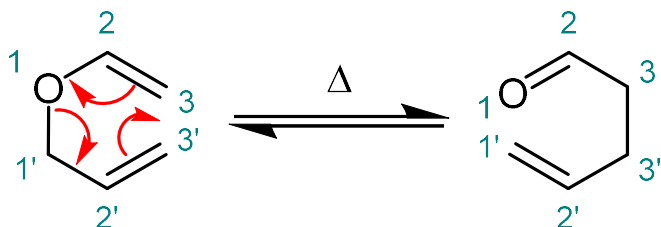
In [1-n]-σ-trope Umlagerungen wandert eine σ-Bindung über eine oder mehrere π-Bindungen.





[3,3]

Cope-Umlagerung (Sessel-ÜZ)



[3,3]

Claisen-Umlagerung (= Oxa-Cope)

Nomenklatur: **[n,m]**

↖ Anzahl wandernder Atome

↖ Anzahl Atome, über die gewandert wird

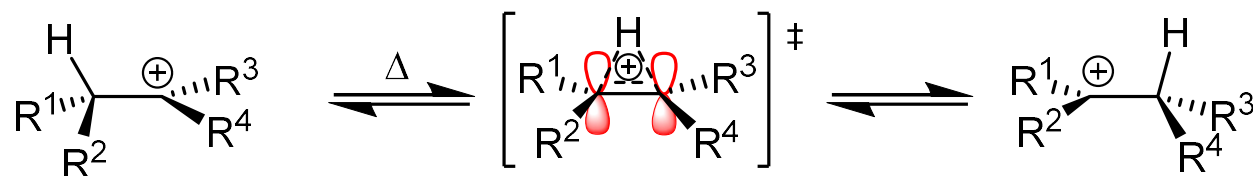
suprafacial: wandernde Gruppe bleibt auf einer Seite des π-Systems

antarafacial: wandernde Gruppe wechselt die Seite des π-Systems

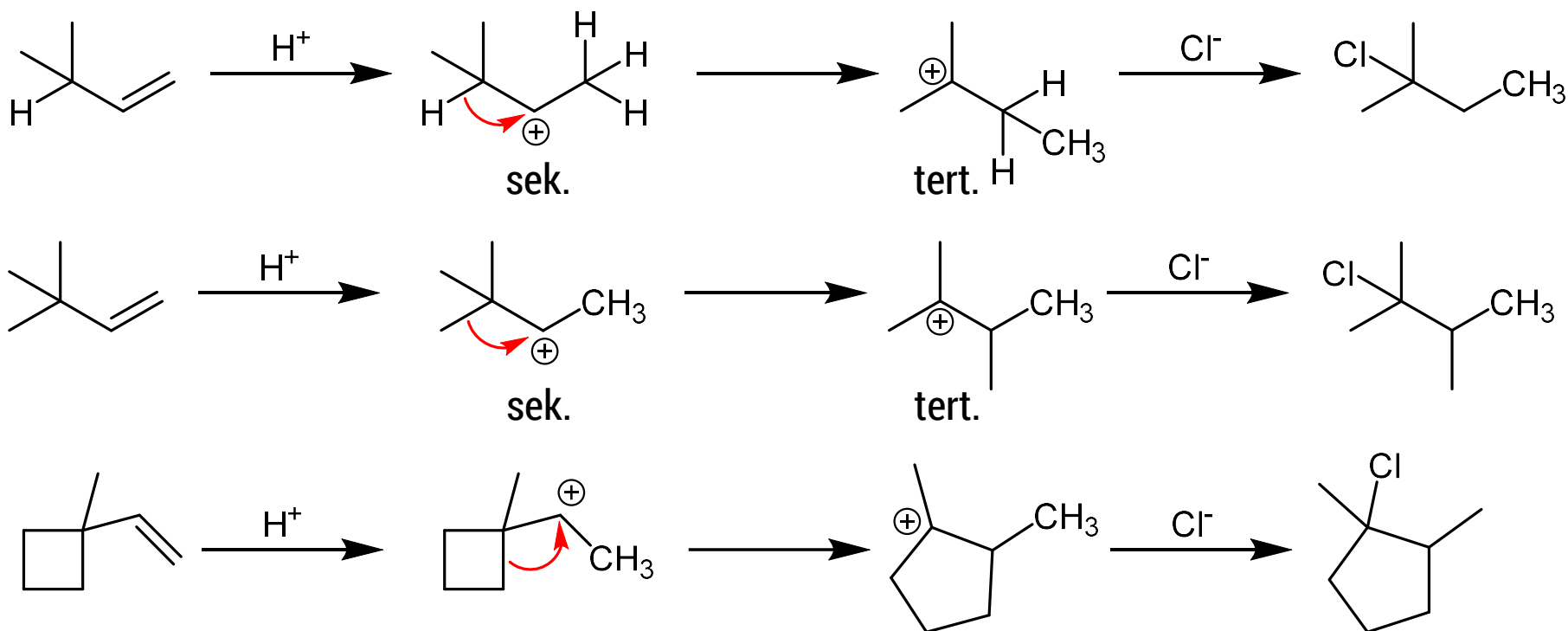
supra/antarafacial wird für jede Komponente bestimmt! → s,s/s,a/a,a

Unterschied zu elektrocyclischen Reaktionen: bei letzteren wandert keine Gruppe!

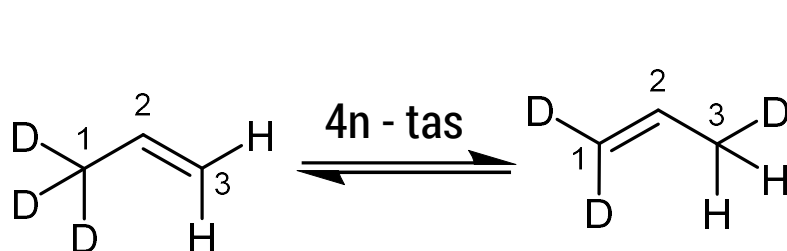
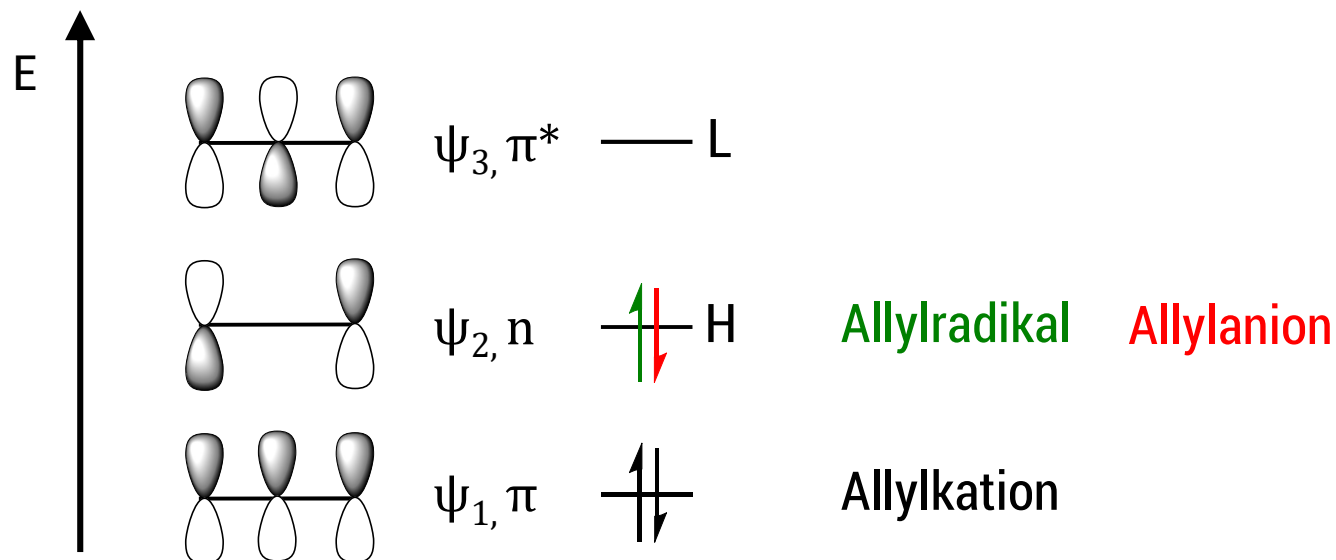
[1-2]-shift von Carbokationen



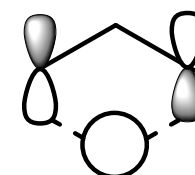
Triebkraft des Carbokations (primär – sekundär – tertiär oder Ringspannung)



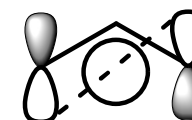
[1-3]-sigmatrope Umlagerung von Allylsystemen



thermisch
WW ψ_2 mit
1s-Orbital H



suprafacial
verboten

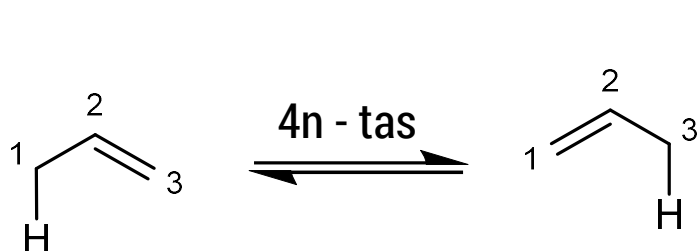
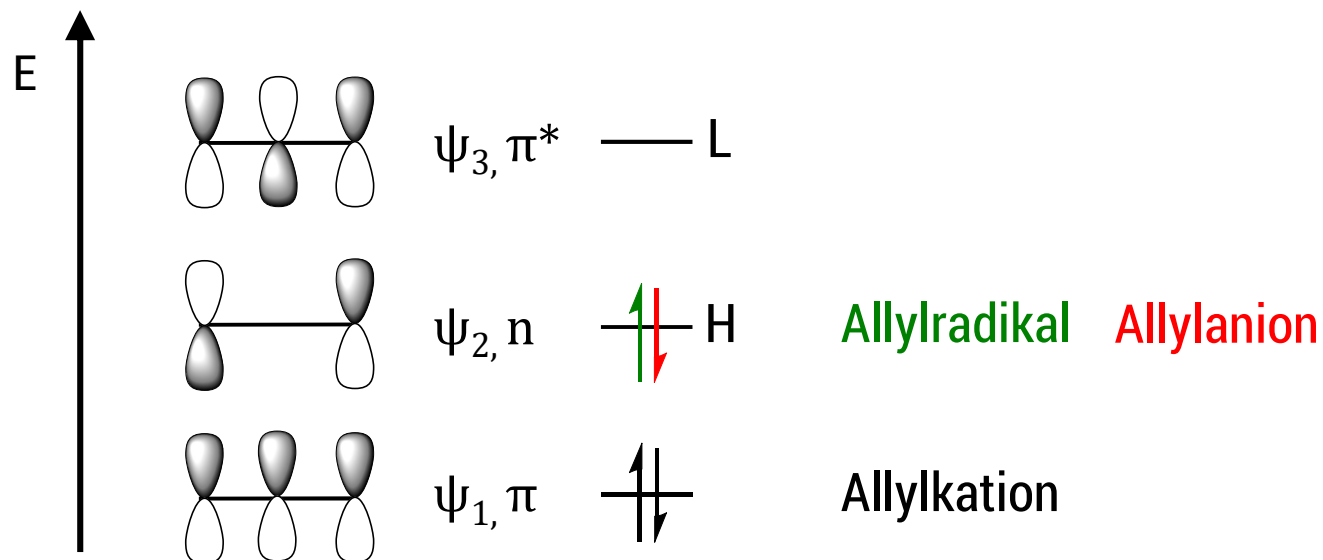


antarafacial erlaubt
aber geometrisch
verboten

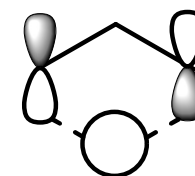
H ist immer suprafacial aufgrund Geometrie des 1s-Orbitals!

thermisch verboten, photochemisch erlaubt ($\rightarrow \psi_3$)

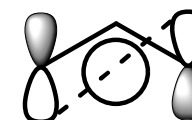
[1-3]-sigmatrope Umlagerung von Allylsystemen



thermisch
WW ψ_2 mit
1s-Orbital H



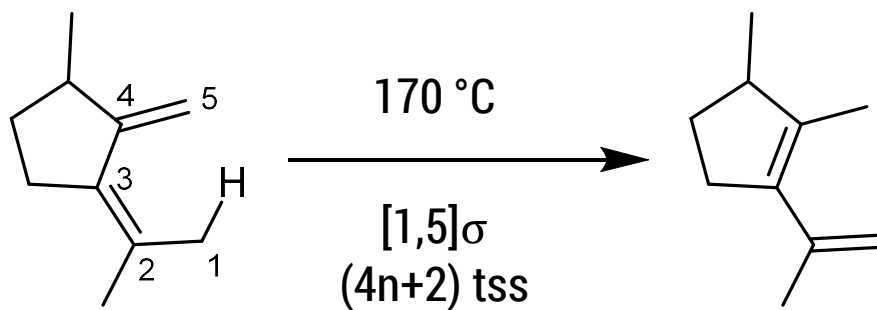
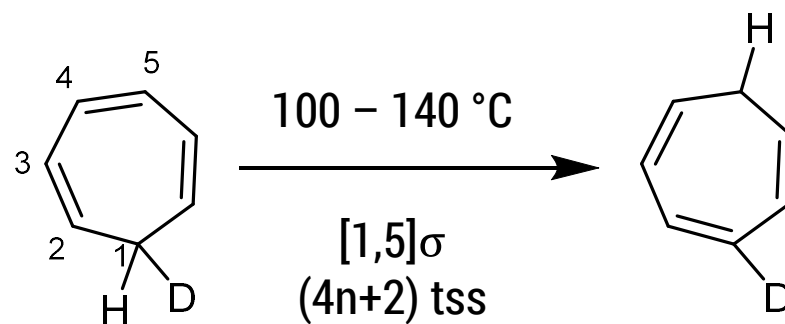
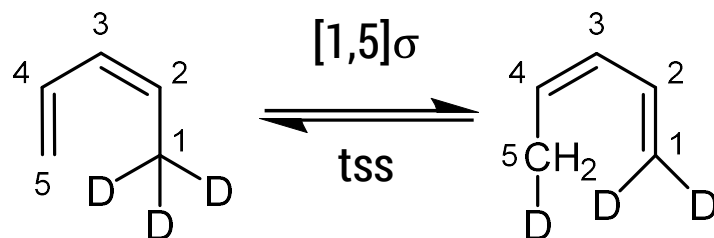
suprafacial
verboten



antarafacial erlaubt
aber geometrisch
verboten

thermisch verboten, photochemisch erlaubt ($\rightarrow \psi_3$)

[1-5]-sigmatrope Umlagerung von Pentadienylsystemen



Elektrocyclische Reaktion: $4n - tk$

→ Verschiebung für $h\nu$

Cycloaddition: $4n - tas$

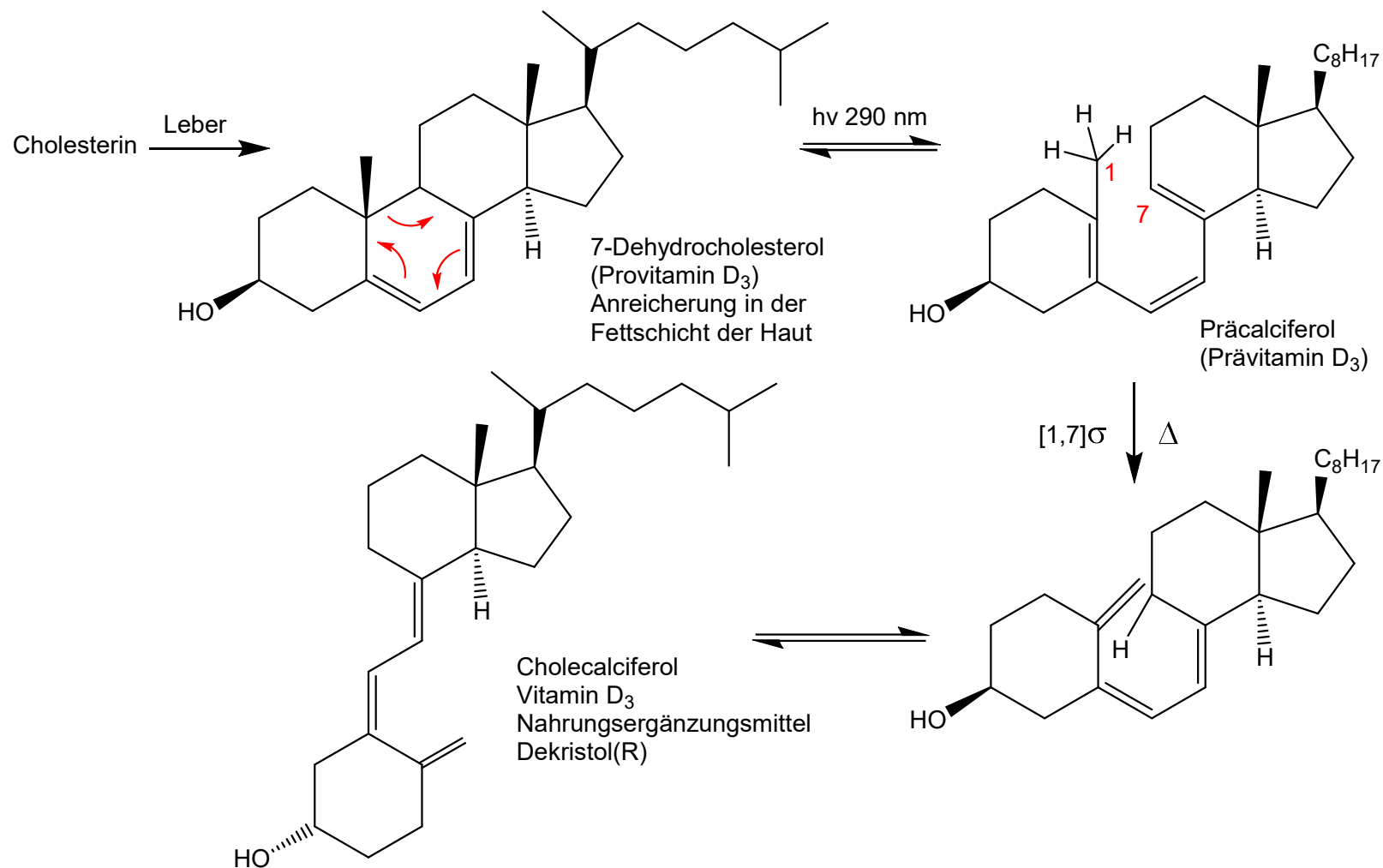
→ Verschiebung für $4n+2$

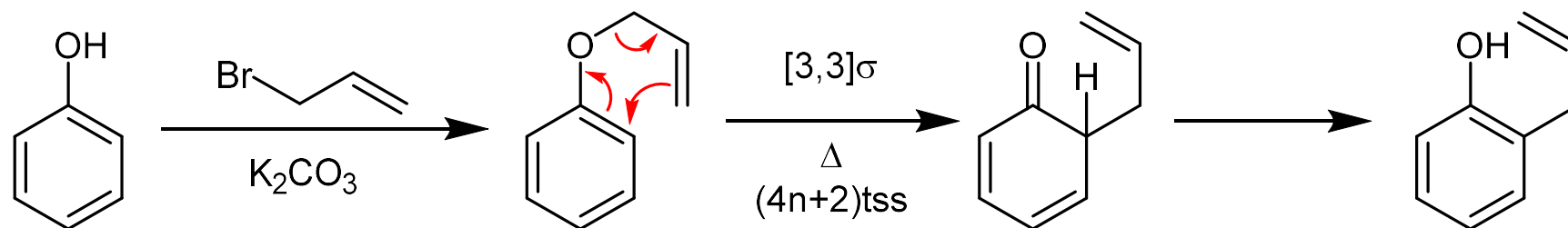
Sigmatrope Umlagerung: $4n - tas$

tas: antarafacial erlaubt, geometrisch verboten

Die meisten Cycloadditionen und σ -tropen Umlagerungen verlaufen ss.

Bildung von Vitamin D₃



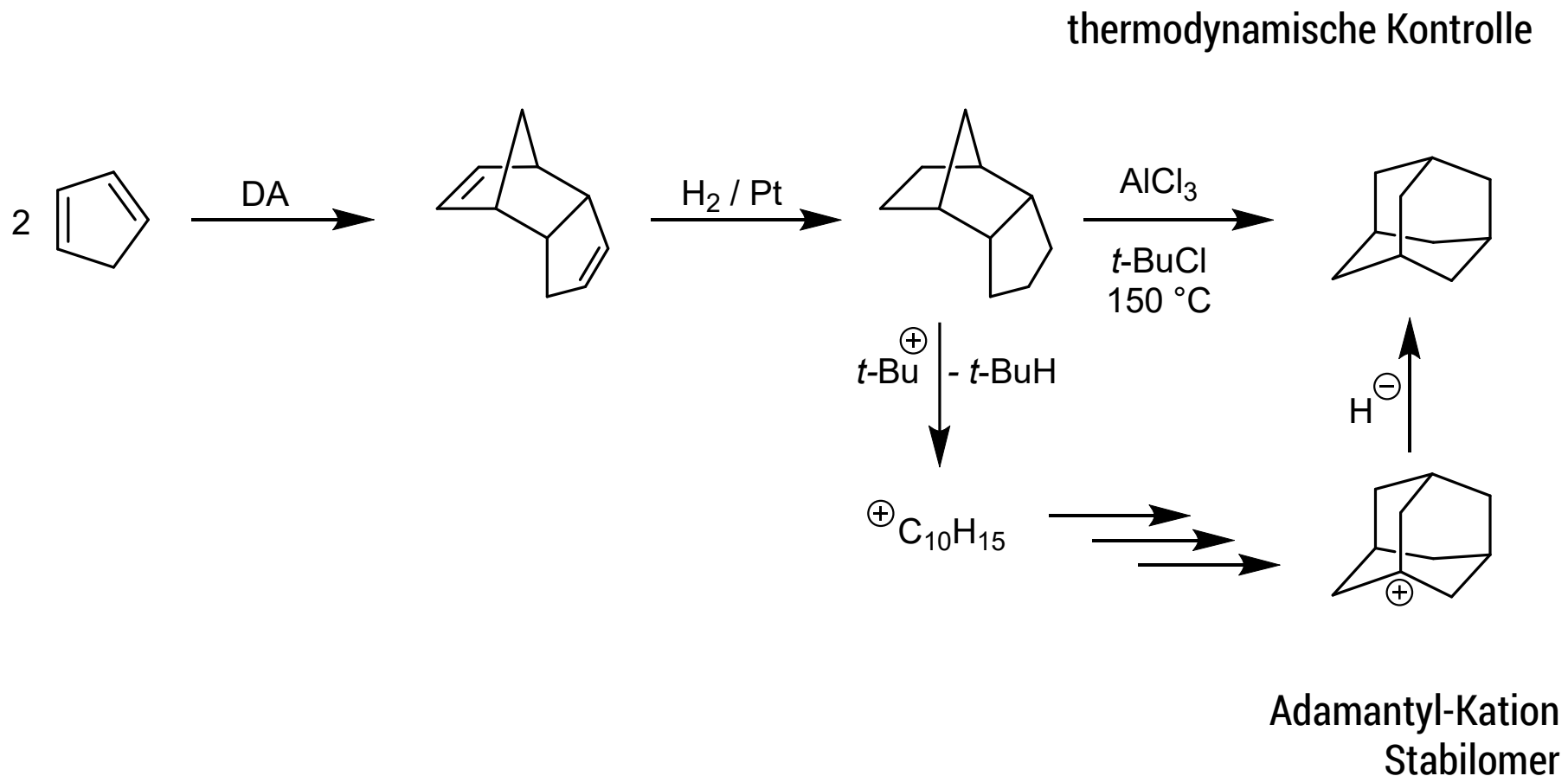


thermisch verboten?
→nein, weil 6π -
System

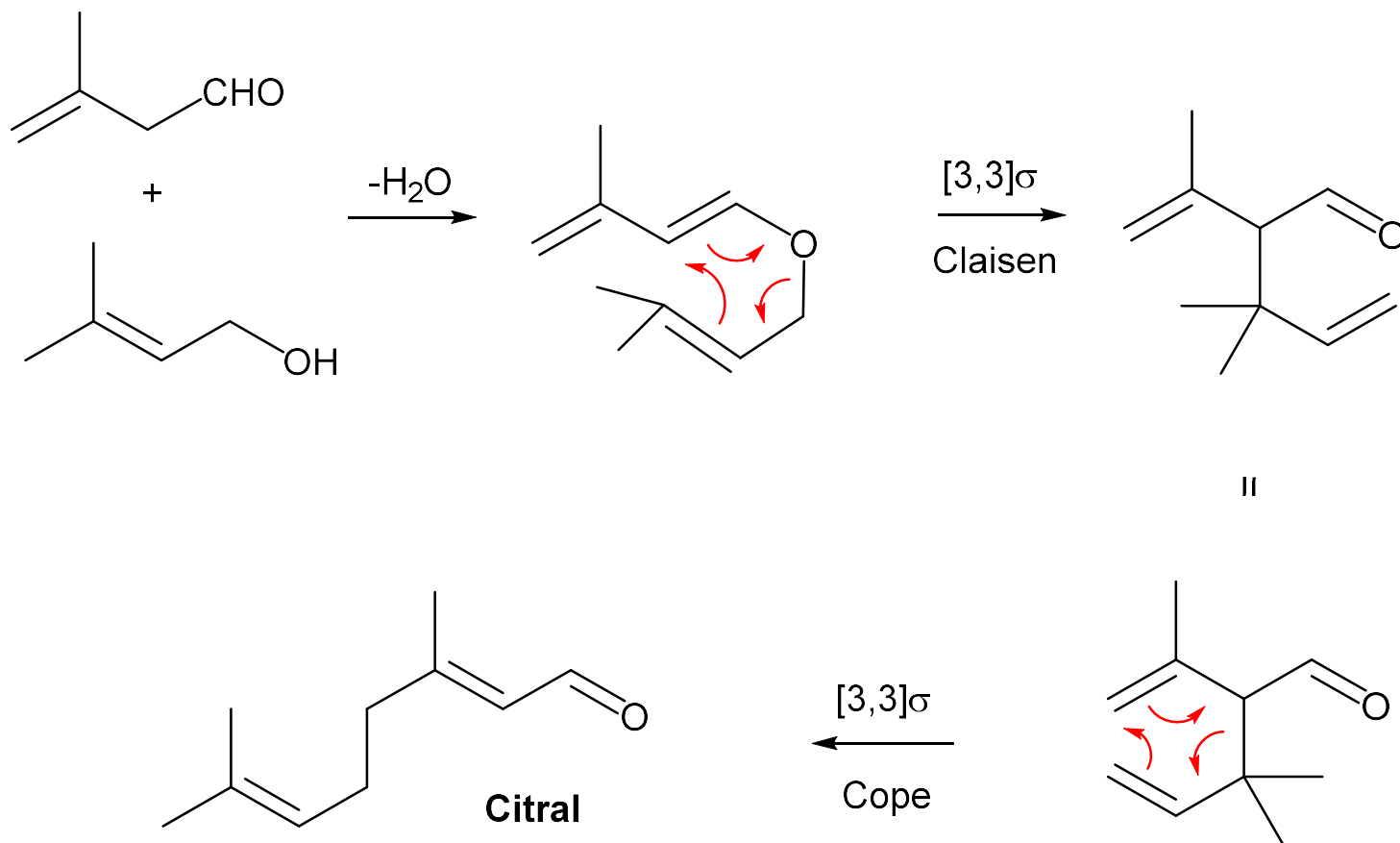
Keto-Enol-Tautomerie wird nicht als
sigmatrope Umlagerung klassifiziert,
weil sehr schnell und daher nicht
isolierbar!

Keto-Enol-Tautomerie ist keine sigmatrope Umlagerung!

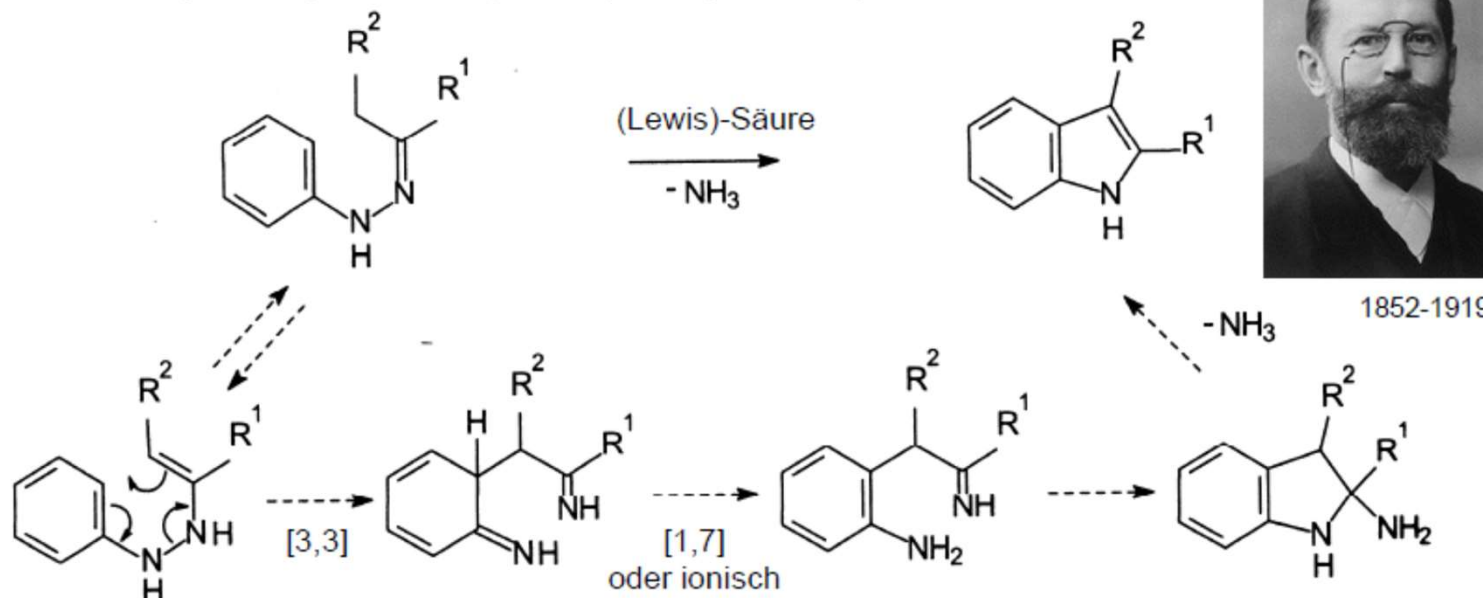
Synthese von Adamantan



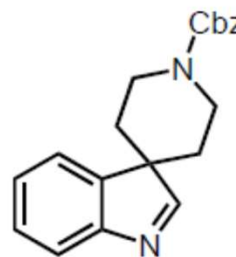
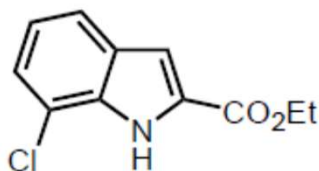
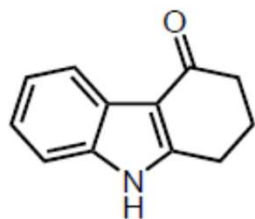
Industrielle Synthese von Citral (BASF)



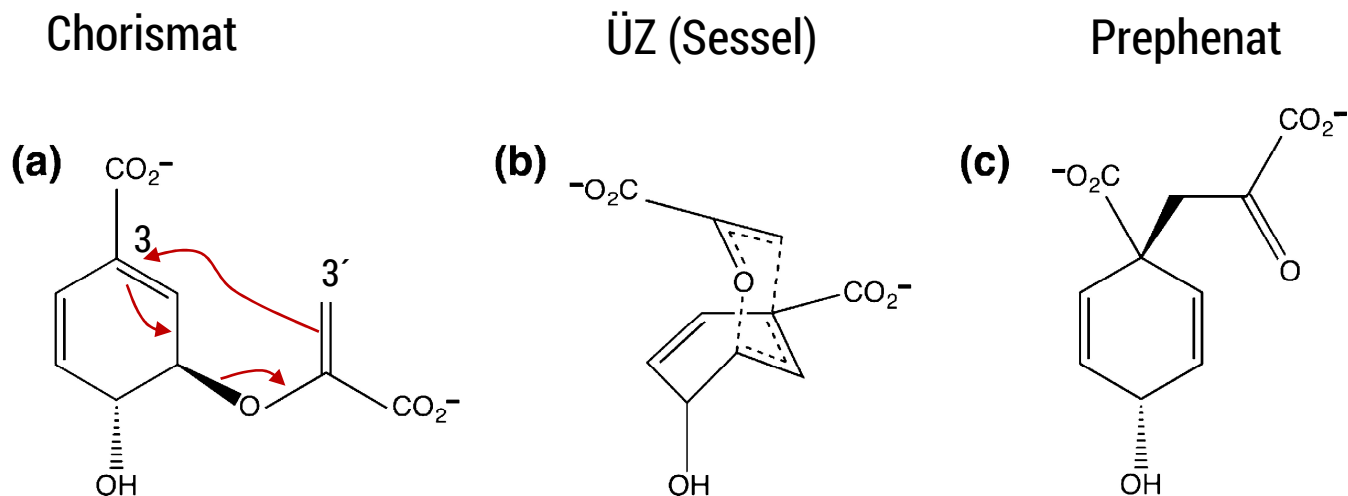
Fischer-Indolsynthese (Emil Fischer, 1883/4; Nobelpreis 1902)



Übungsbeispiele:



Biosynthese aromatischer Aminosäuren (Phe, Tyr, Trp)



J. Phys. Chem. Lett. **2014**, 5, 3614-3619