

## 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.

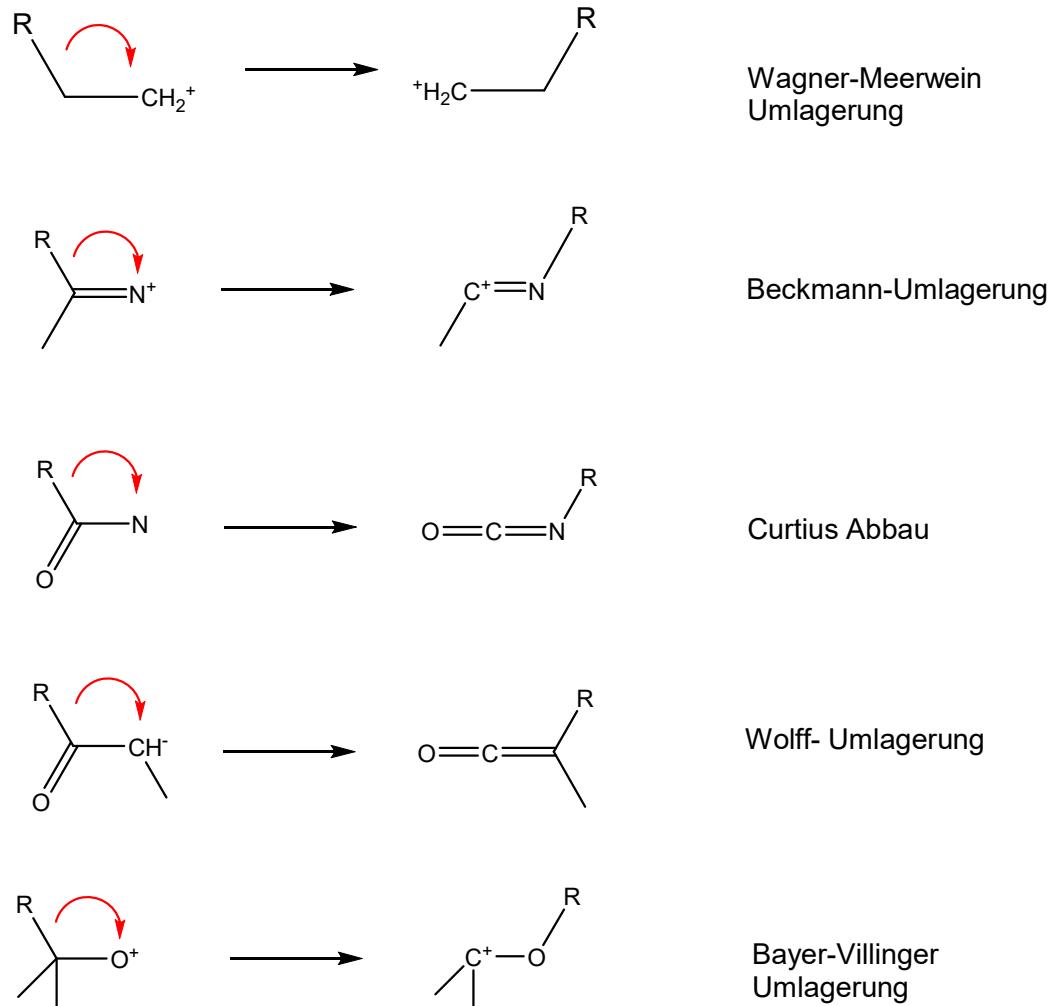
Man unterscheidet hauptsächlich drei Arten von **perizyklischen Reaktionen**:

**Elektrozyklische  
Reaktionen**

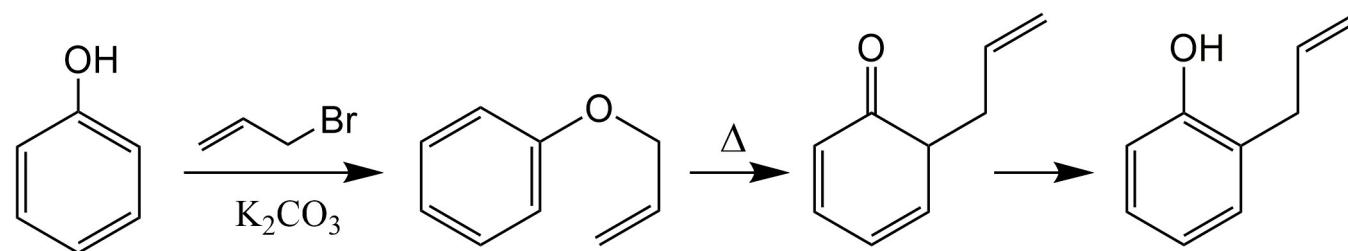
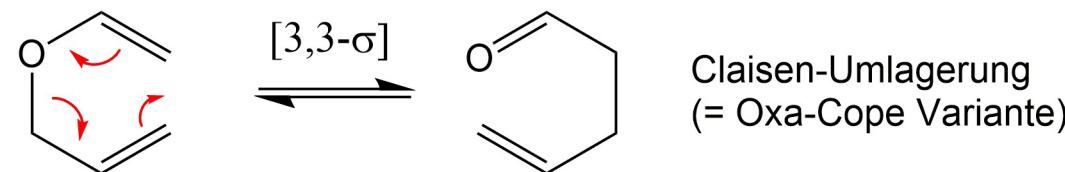
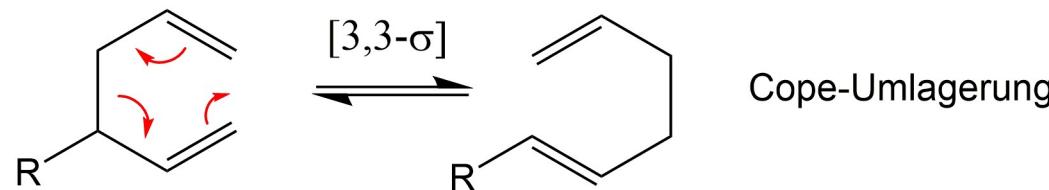
**Cycloadditionen**

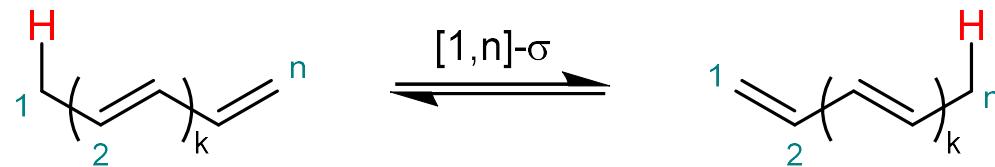
**Sigmatrope  
Umlagerungen**

## 2 Elektronensysteme

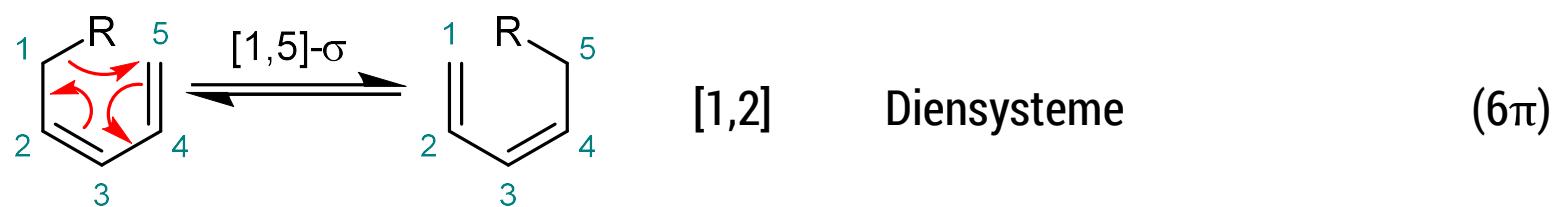
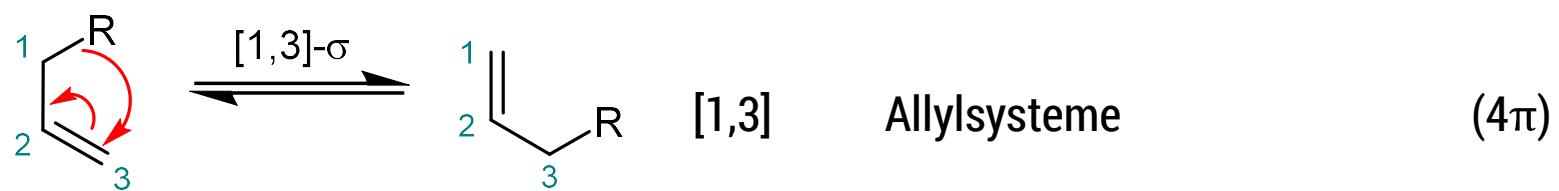


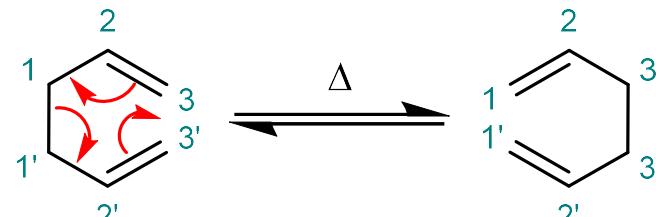
Eine **sigmatrope Umlagerung** bezeichnet eine Wanderung einer  $\sigma$ -Bindung von einem Ende eines  $\pi$ -Systems auf sein anderes.





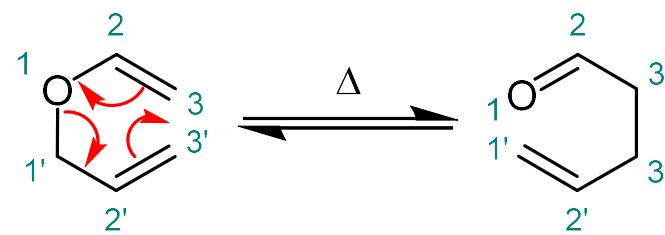
In [1-n]- $\sigma$ -tropen Umlagerungen wandert eine  $\sigma$ -Bindung über eine oder mehrere  $\pi$ -Bindungen.





[3,3]

Cope-Umlagerung (Sessel-ÜZ)



[3,3]

Claisen-Umlagerung (= Oxa-Cope)

Nomenklatur:  $[n,m]$  Anzahl wandernder Atome

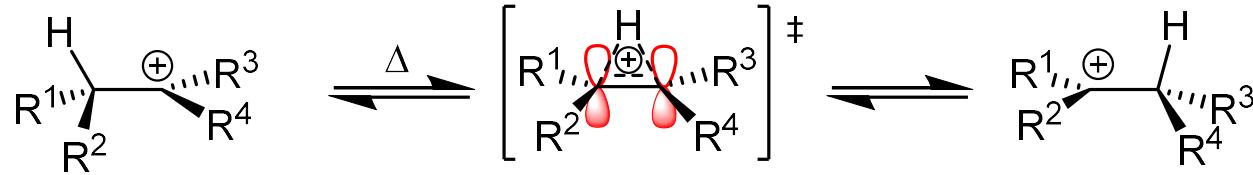
Anzahl Atome, über die gewandert wird

suprafacial: wandernde Gruppe bleibt auf einer Seite des  $\pi$ -Systems

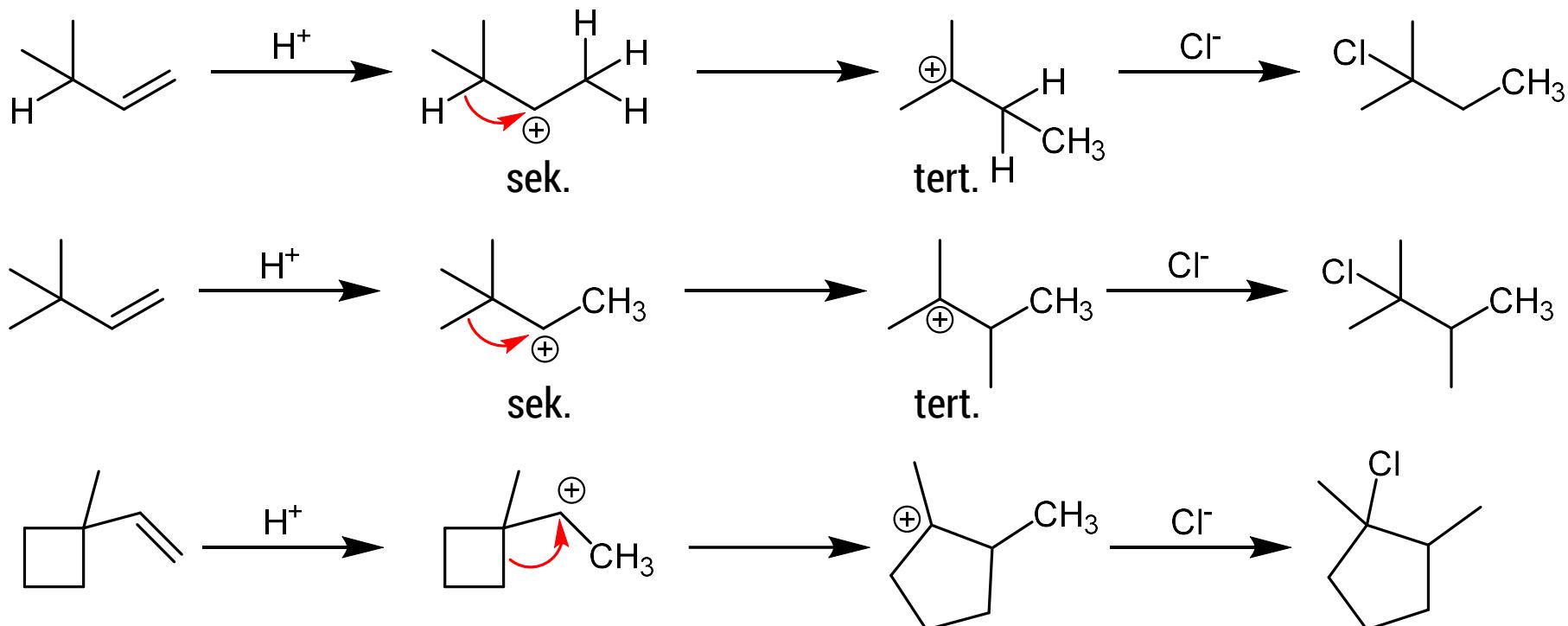
antarafacial: wandernde Gruppe wechselt die Seite des  $\pi$ -Systems

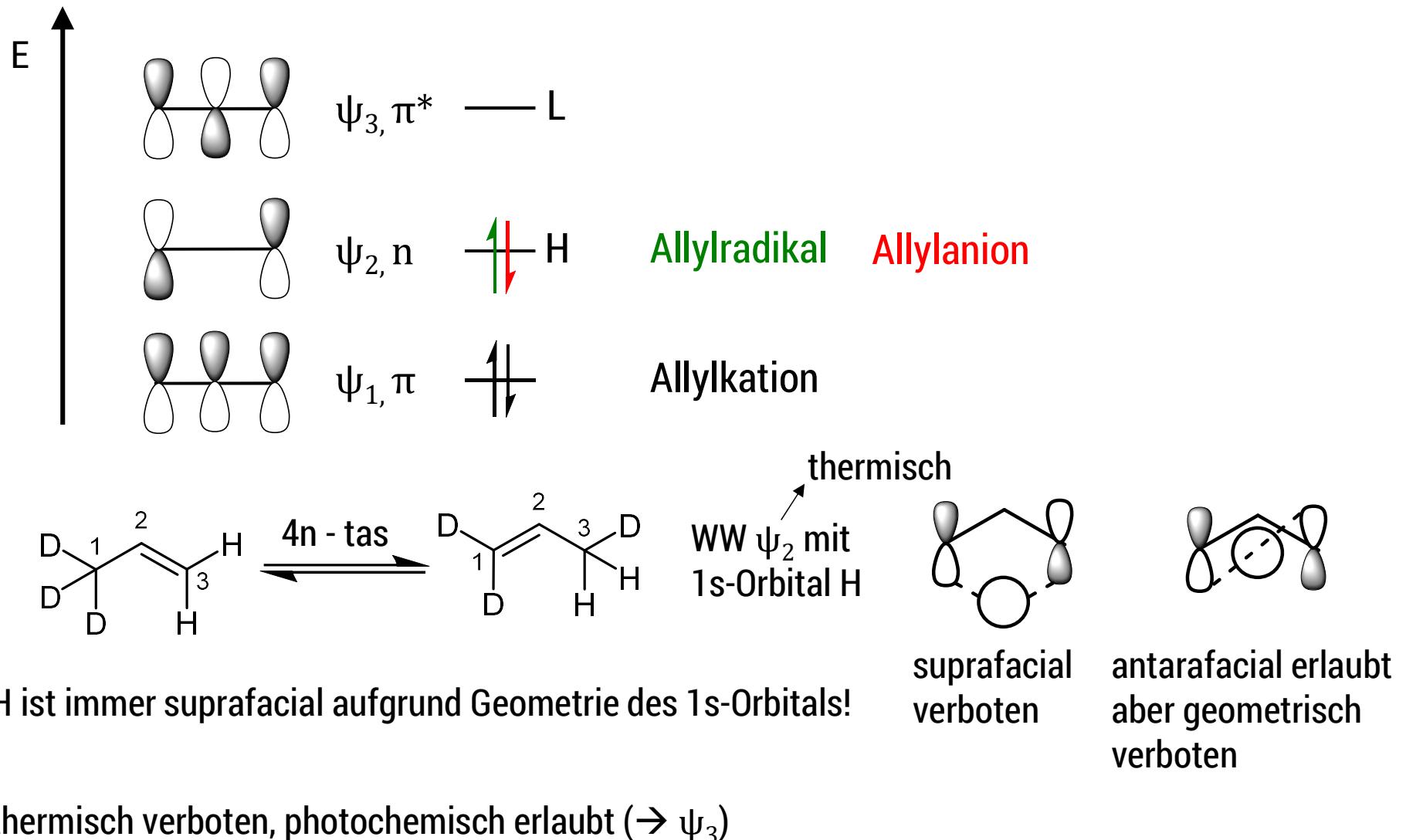
supra/antarafacial wird für jede Komponente bestimmt!  $\rightarrow s,s/s,a/a,a$

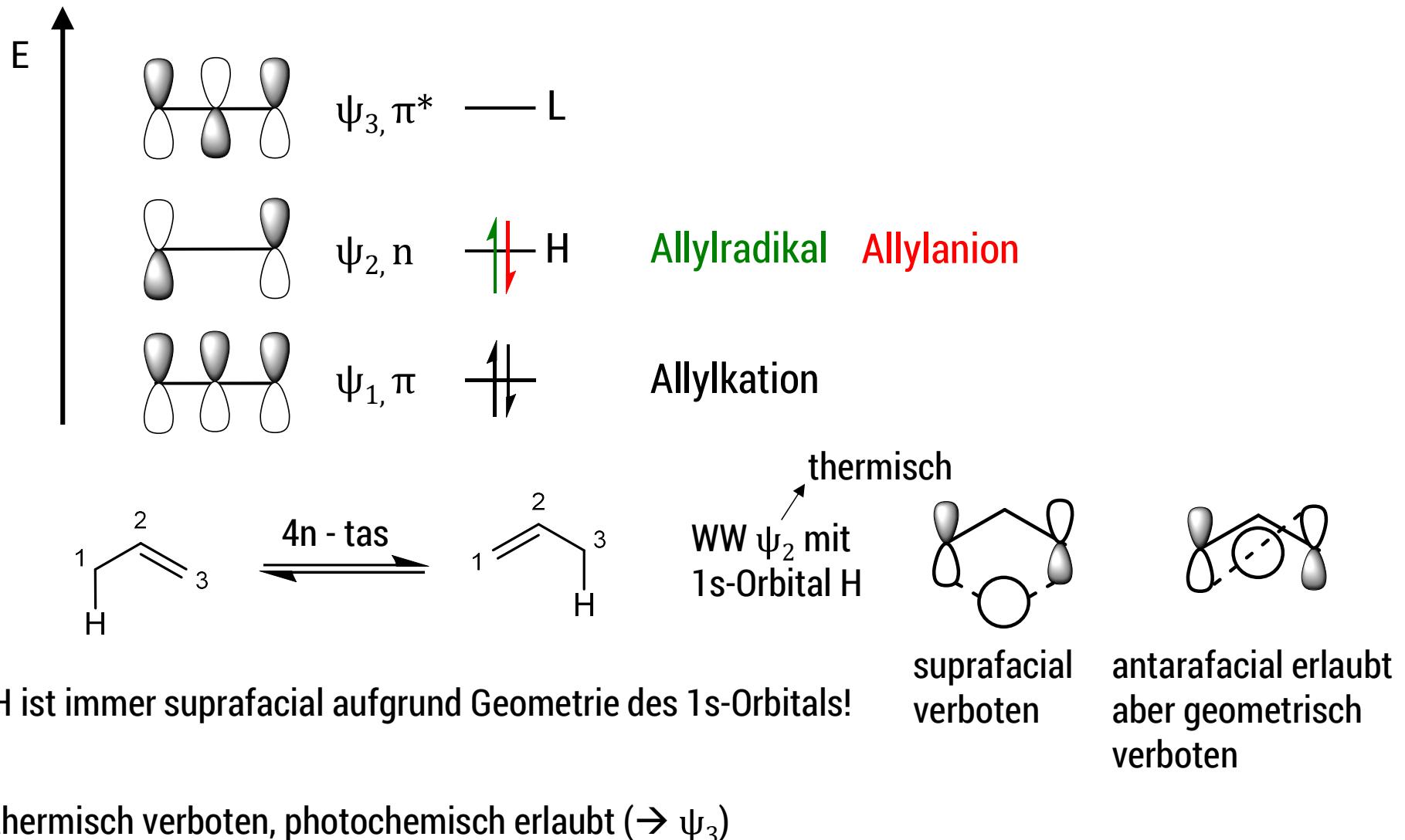
Unterschied zu elektrocyclischen Reaktionen: bei letzteren wandert keine Gruppe!

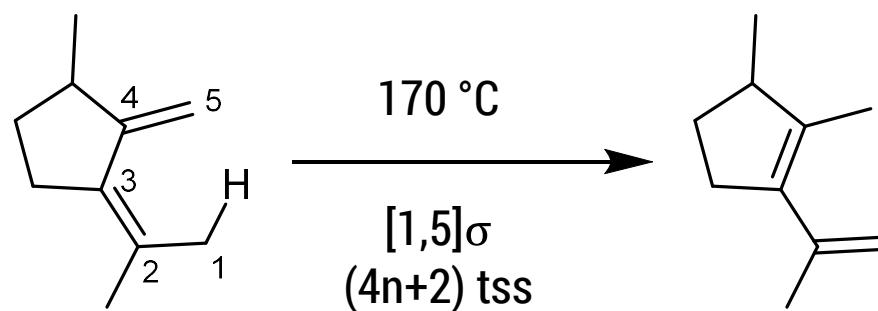
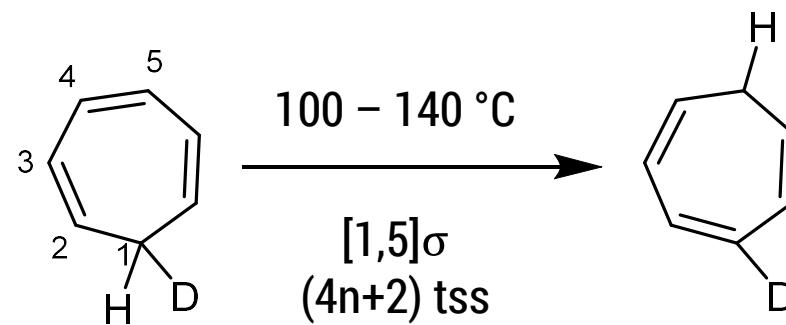
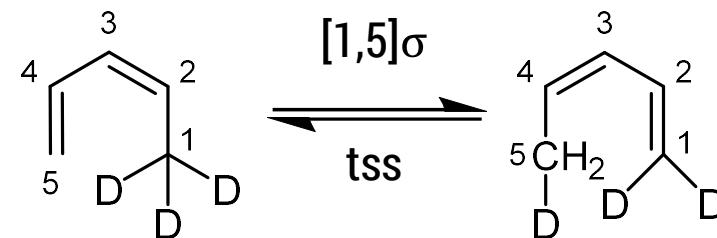


Triebkraft des Carbokations (primär – sekundär – tertiär oder Ringspannung)









Elektrocyclische Reaktion:  $4n - tk$

→ Verschiebung für  $h\nu$

Cycloaddition:  $4n - tas$

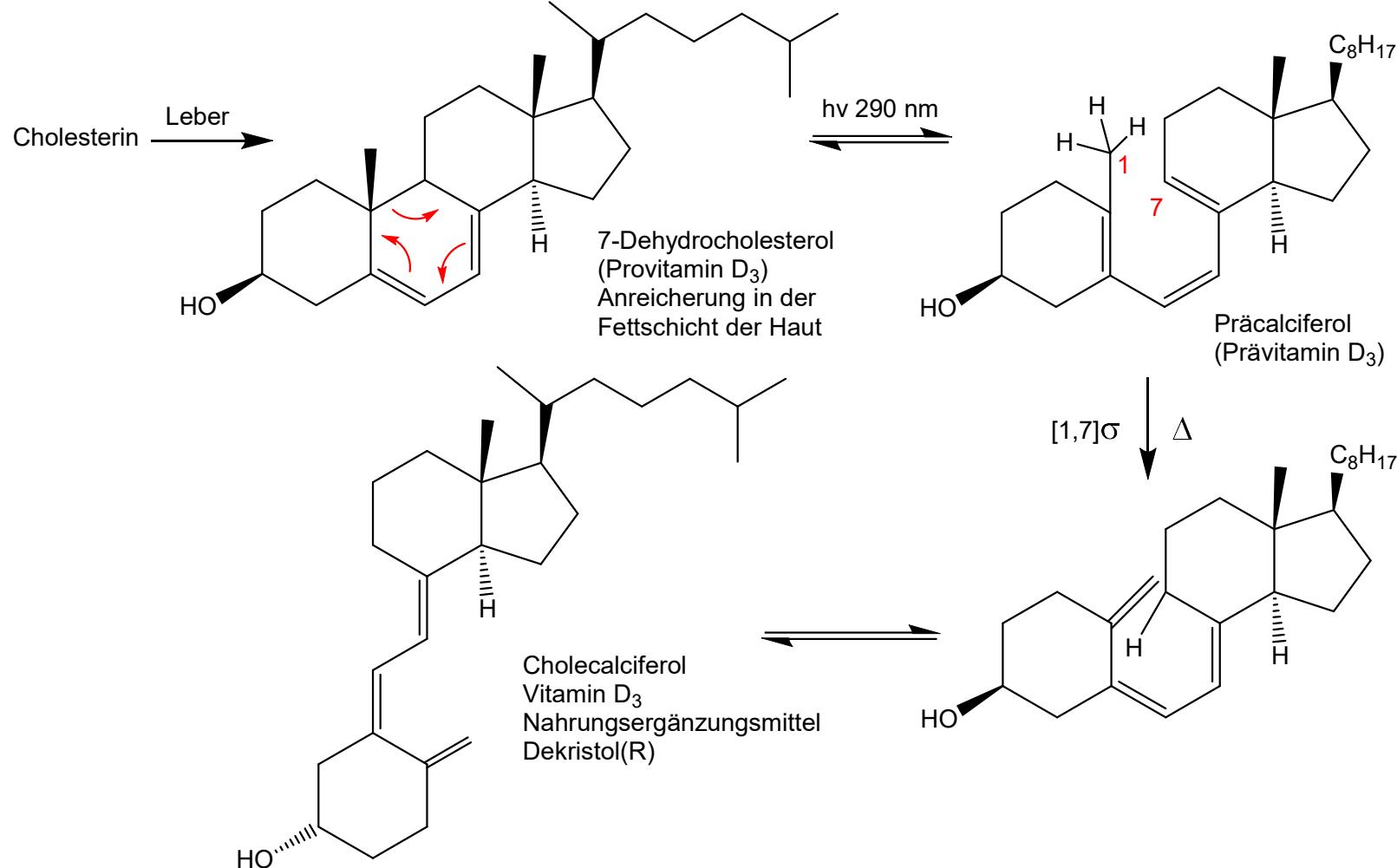
→ Verschiebung für  $4n+2$

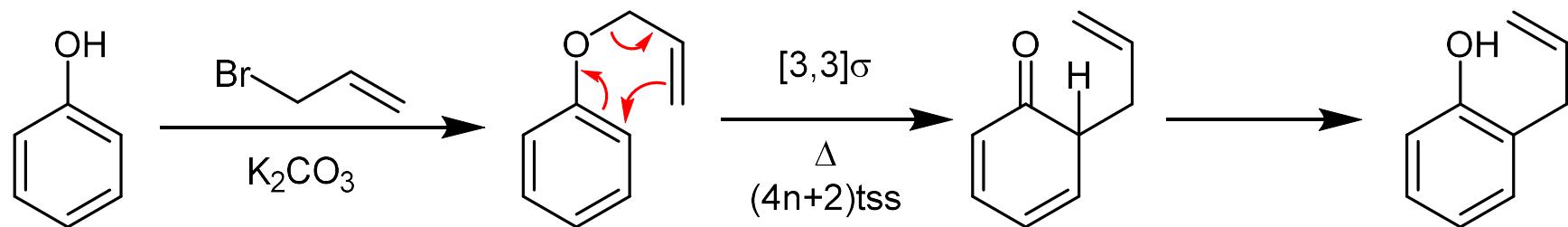
Sigmatrope Umlagerung:  $4n - tas$

tas: antarafacial erlaubt, geometrisch verboten

Die meisten Cycloadditionen und  $\sigma$ -tropen Umlagerungen verlaufen ss.

# Bildung von Vitamin D<sub>3</sub>



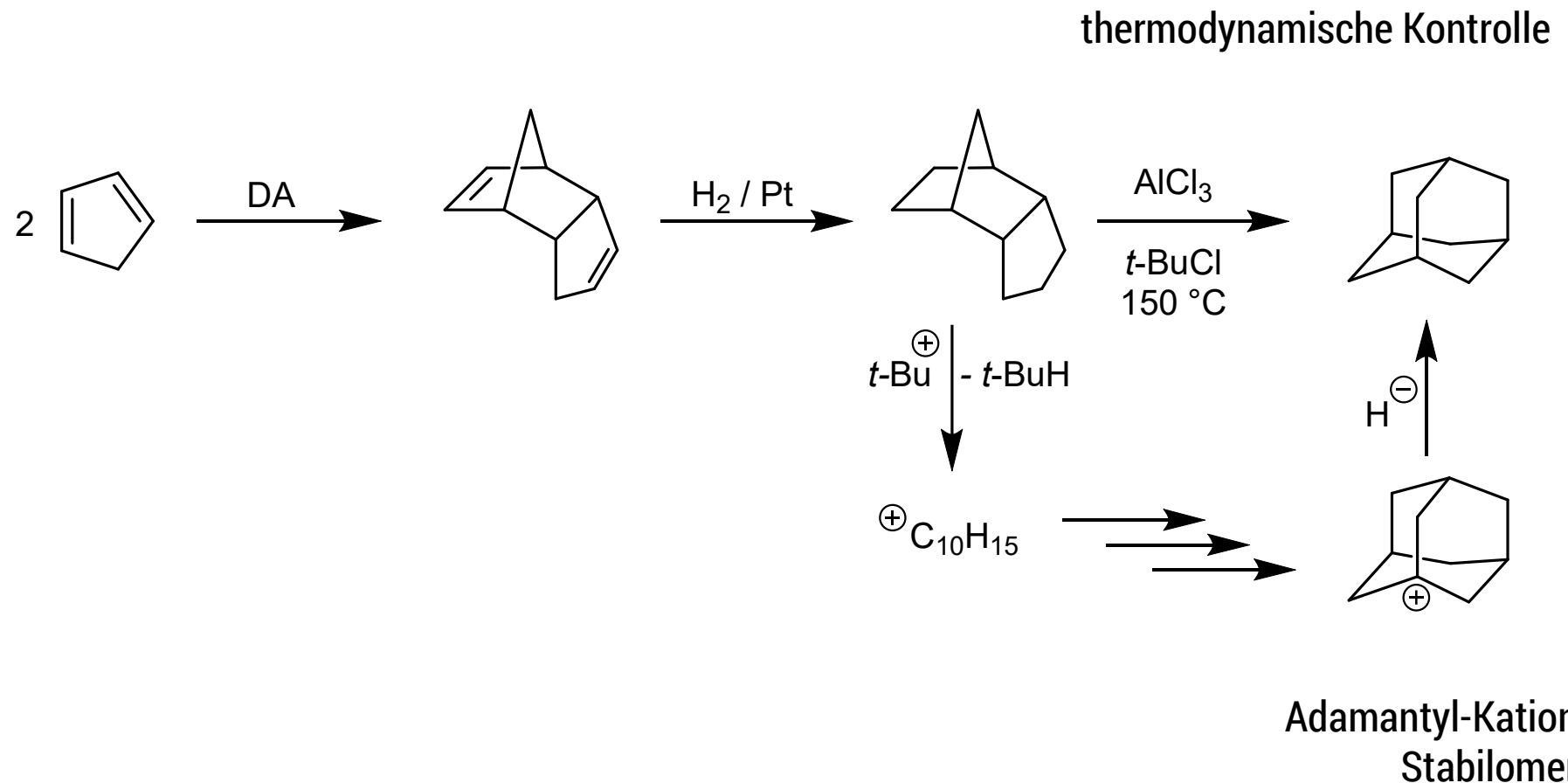


thermisch verboten?  
 →nein, weil  $6\pi$ -  
 System

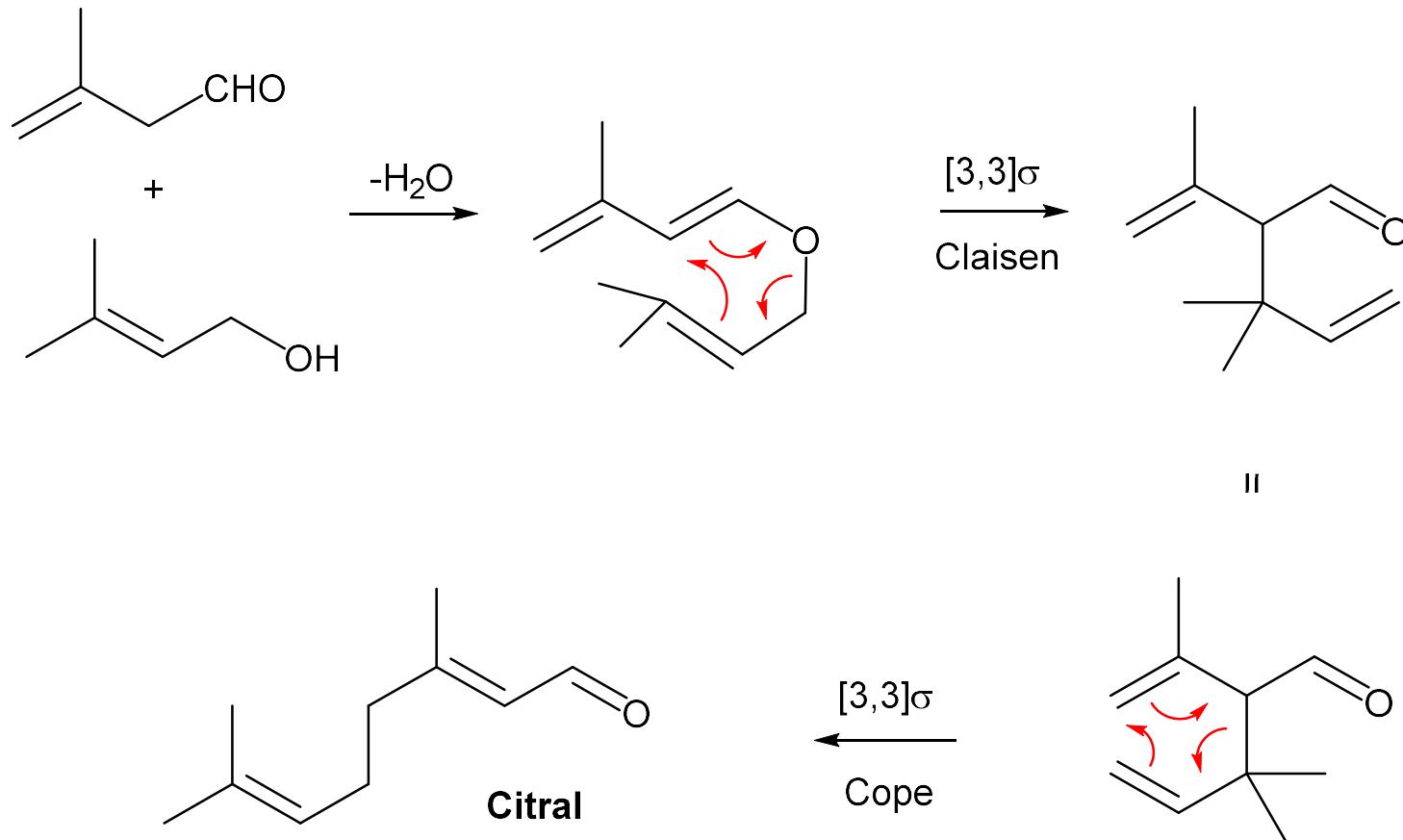
Keto-Enol-Tautomerie wird nicht als  
 sigmatrope Umlagerung klassifiziert,  
 weil sehr schnell und daher nicht  
 isolierbar!

**Keto-Enol-Tautomerie ist keine sigmatrope Umlagerung!**

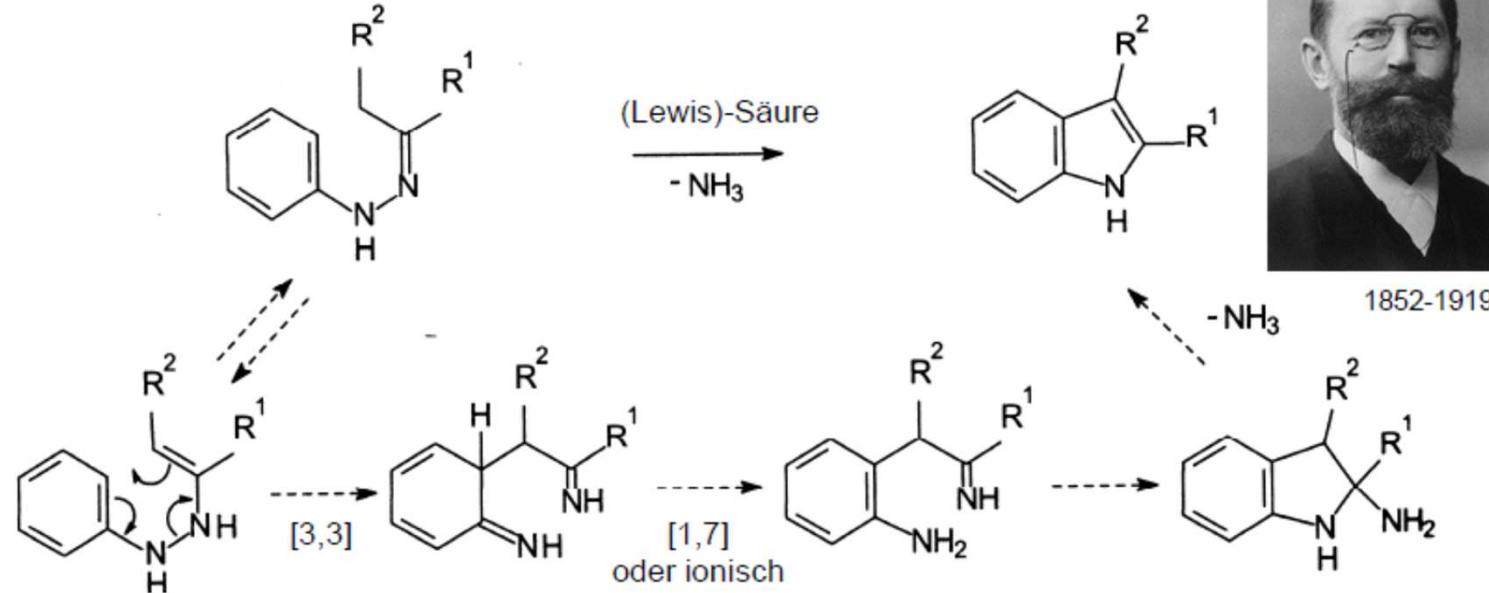
## Synthese von Adamantan



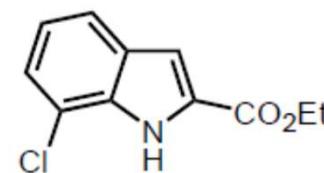
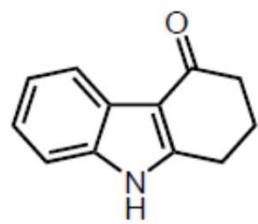
## Industrielle Synthese von Citral (BASF)



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

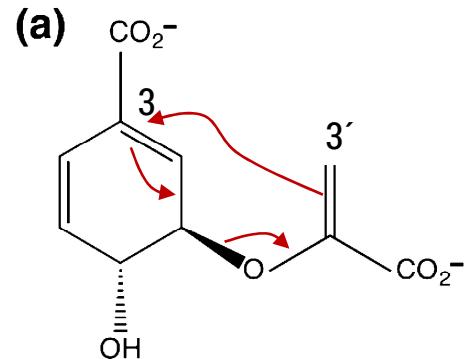


Übungsbeispiele:

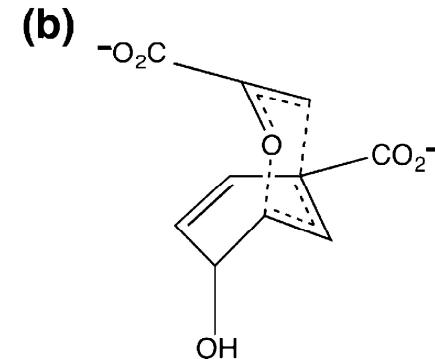


## Biosynthese aromatischer Aminosäuren (Phe, Tyr, Trp)

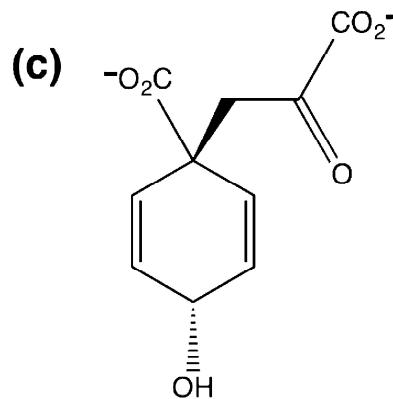
Chorismat



ÜZ (Sessel)



Prephenat



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