

Konzertierte Reaktionen

1. Elektrocyclische Reaktionen
2. Sigmatrope Umlagerungen
3. Cycloadditionen

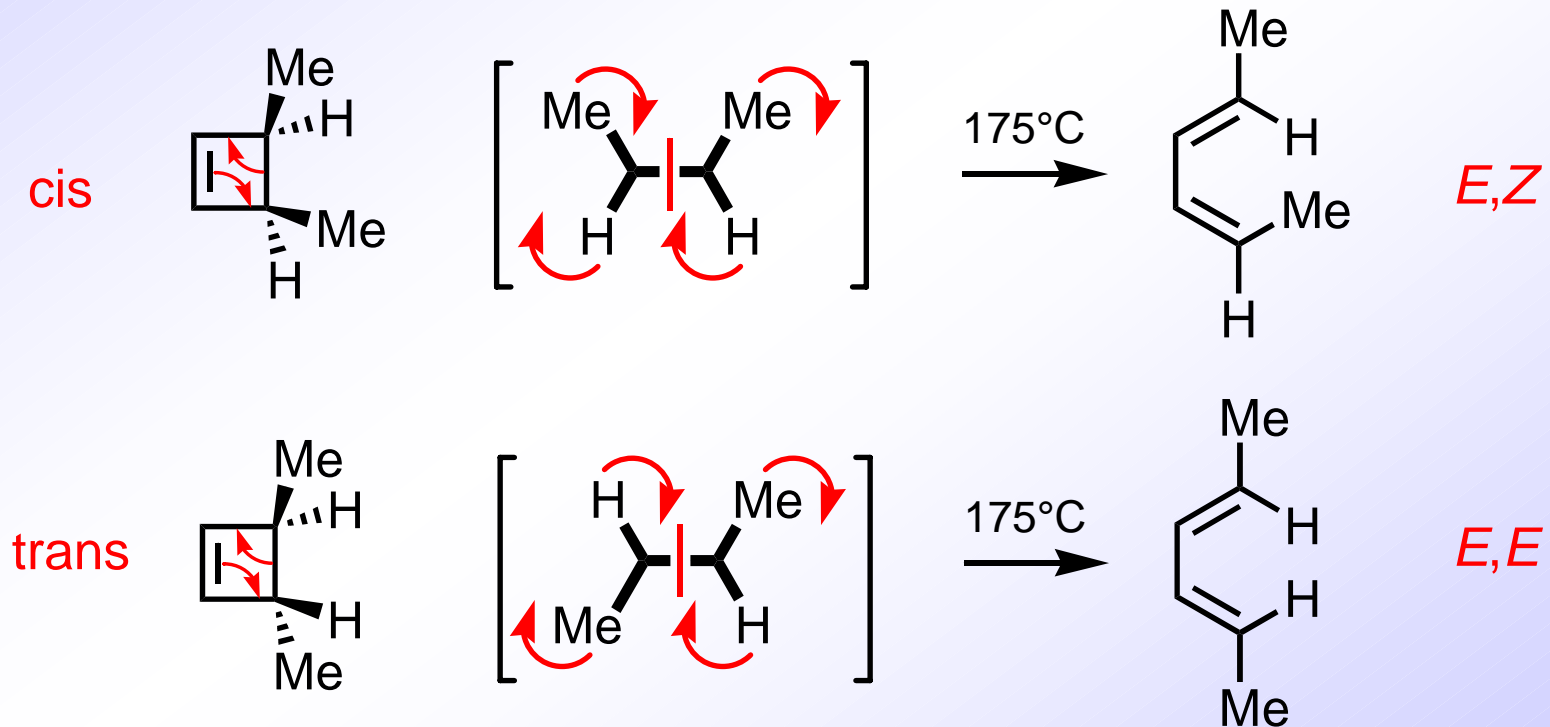
Definition:

Konzertierte Reaktionen laufen in *einem* Schritt ab, so dass nur *ein* Übergangszustand und *keine* Zwischenstufen an dem Prozess beteiligt sind. Im Übergangszustand wird *gleichzeitig* die neue Bindung gebildet und die alte gebrochen.

Elektrocyclische Reaktionen

≡ Bildung einer Einfachbindung zwischen den Enden eines linearen Systems von π -Elektronen bzw. der umgekehrte Prozess (elektrocycl. Ringschluss bzw. Ringöffnung).

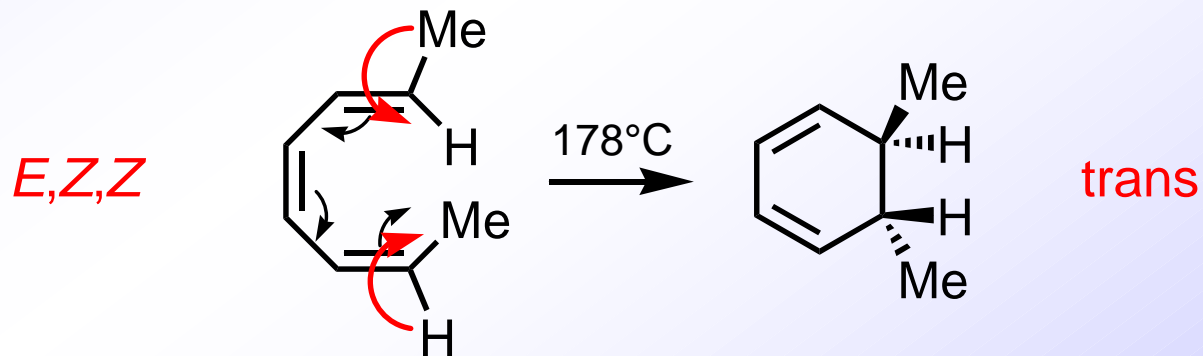
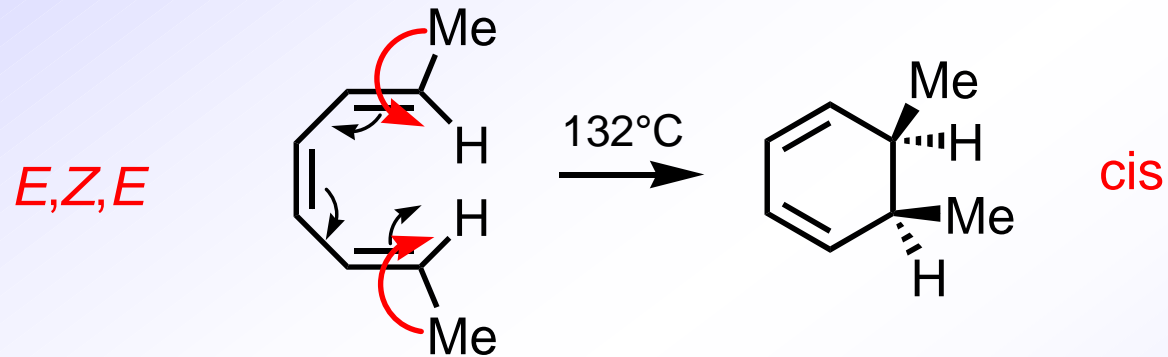
Bsp. Ringöffnung von 3,4-Dimethylcyclobuten



gleichsinnige Drehung der Substituenten → **konrotatorisch**

Elektrocyclische Reaktionen

Bsp. Cyclisierung von Octatrien

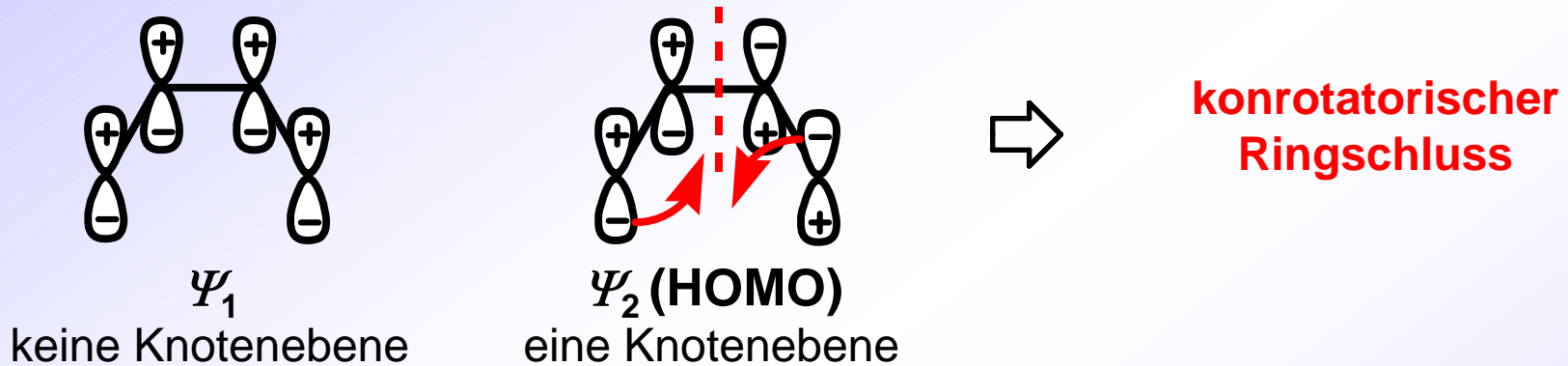


entgegengerichtete Drehung der Substituenten → **disrotatorisch**

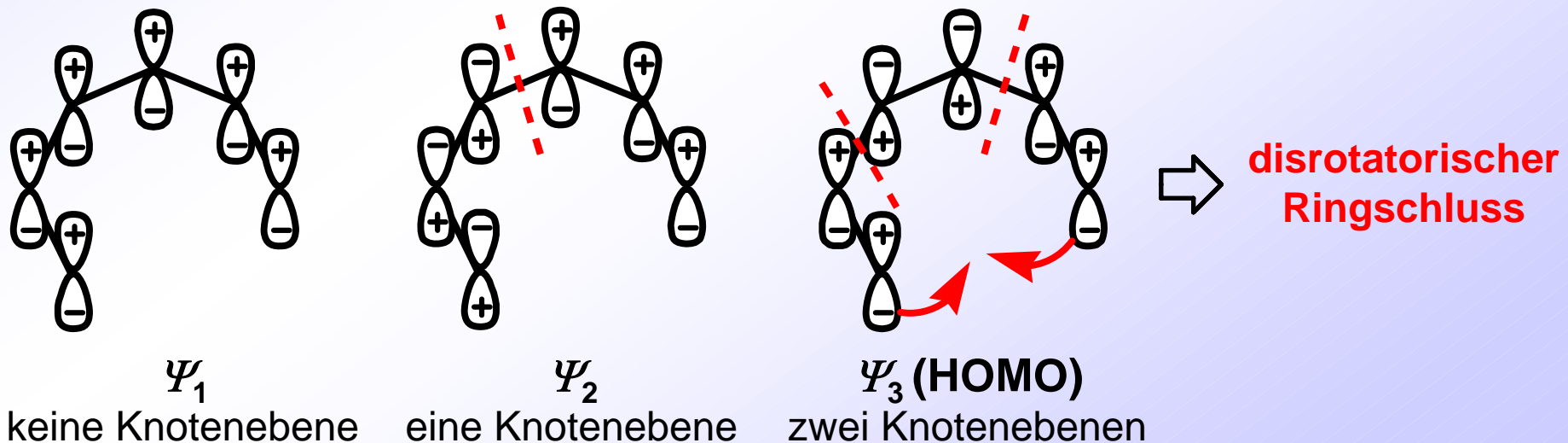
Elektrocyclische Reaktionen

Betrachtung der Grenzorbitale

Cyclobuten/Butadiensysteme: 4π -Elektronen im $\ddot{U}Z$



Cyclohexadien/Hexatriensysteme: 6π -Elektronen im $\ddot{U}Z$



Elektrocyclische Reaktionen

Verallgemeinerung

für stereochemischen Verlauf bei Betrachtung der Symmetrieeigenschaften der Molekülorbitale:

Anzahl π -Elektronen	Stereochemischer Verlauf	
	thermisch (Δ)	photochemisch ($h\nu$)
$4n$	konrotatorisch	disrotatorisch
$4n+2$	disrotatorisch	konrotatorisch

Merkhilfe: vier Elektronen – thermisch – konrotatorisch

Vietkon(g)

Elektrocyclische Reaktionen

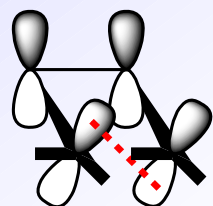
Alternative Betrachtungsweise:

Einteilung der Übergangszustände in aromatische und antiaromatische.

→ **Aromatischer ÜZ**: Aktivierungsbarriere niedrig, **Reaktion erlaubt**.

→ **Antiaromatischer ÜZ**: Aktivierungsbarriere hoch, **Reaktion verboten**.

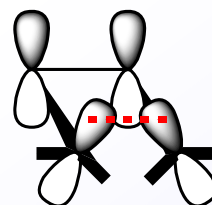
1. Topologie des ÜZ (Anzahl d. Phasenumkehrungen).



Konrotatorisch

1 Phasenumkehrung

⇒ **Möbius-System**



Disrotatorisch

0 Phasenumkehrungen

⇒ **Hückel-System**

2. Anzahl der im ÜZ beteiligten Elektronen

Möbius-Aromat: $4n$ π -Elektronen

Hückel-Aromat: $(4n+2)$ π -Elektronen

Folgerung für Butadien/Cyclobutensystem:

4π -Elektronen ⇒ Möbius-Aromat ($n=1$) ⇒ **konrotatorischer** ÜZ ist aromatisch

Elektrocyclische Reaktionen

Verallgemeinerung

für stereochemischen Verlauf bei Betrachtung der Aromatizität des Übergangszustandes

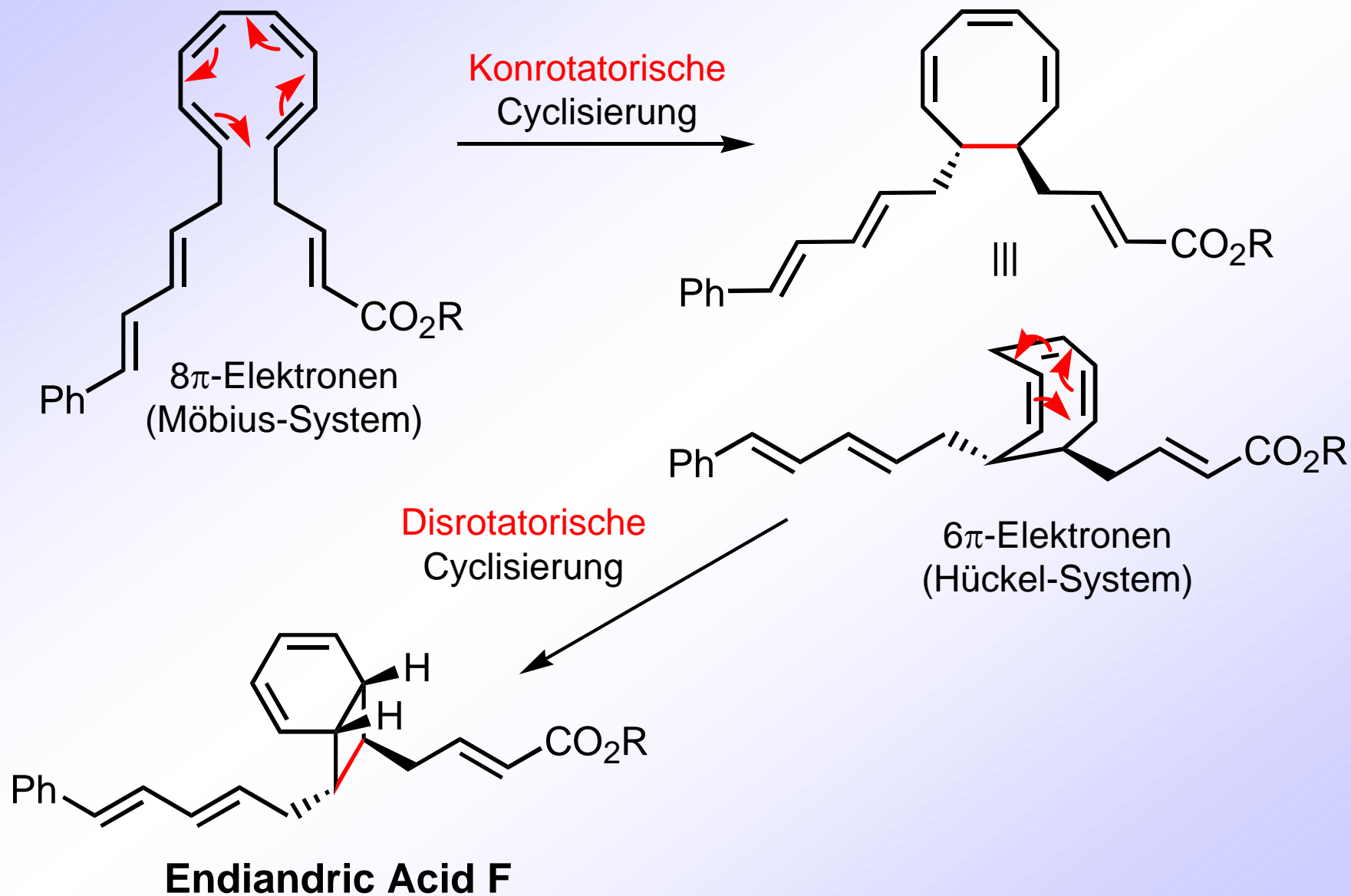
Anzahl π-Elektronen	Hückel (disrotatorisch)	Möbius (konrotatorisch)
2	aromatisch	antiaromatisch
4	antiaromatisch	aromatisch
6	aromatisch	antiaromatisch
8	antiaromatisch	aromatisch

Merkhilfe: **M**öbius-Aromat – **t**hermisch – **k**onrotatorisch

MTK

(für Nicht-Hessen: Kfz.-Kennz. vom **M**ain-**T**aunus-**K**reis)

Elektrocyclische Reaktionen



Sigmatrope Umlagerungen

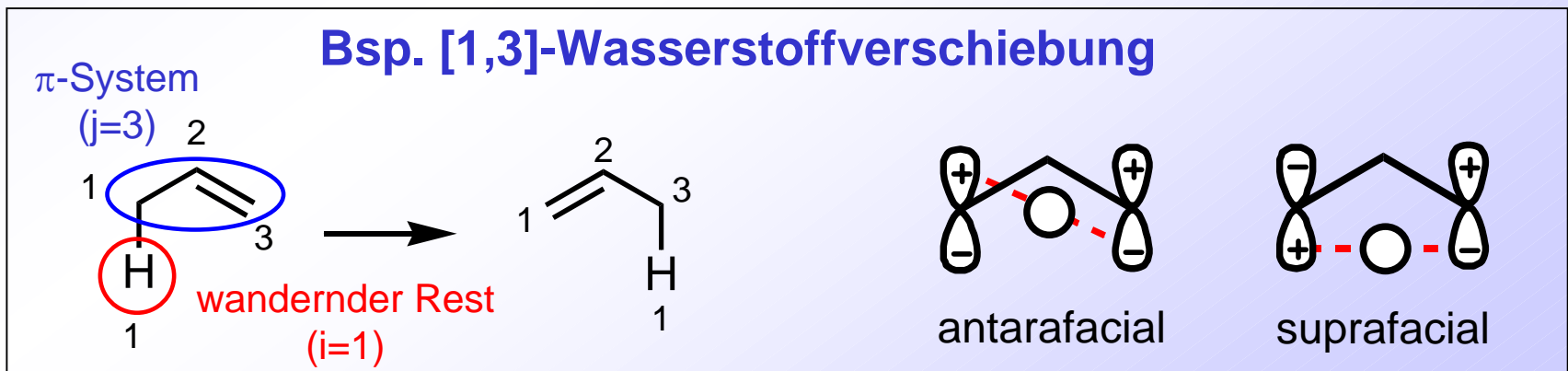
≡ Reorganisation von Elektronen, in deren Verlauf ein σ -gebundener Substituent zum weiter entfernt liegenden Ende eines angrenzenden π -Systems wandert.

Begriffe:

Ordnung [i,j] i = Anzahl der Atome im wandernden Fragment
j = Anzahl der Atome im angrenzenden π -System, die direkt an der Elektronenverschiebung beteiligt sind.

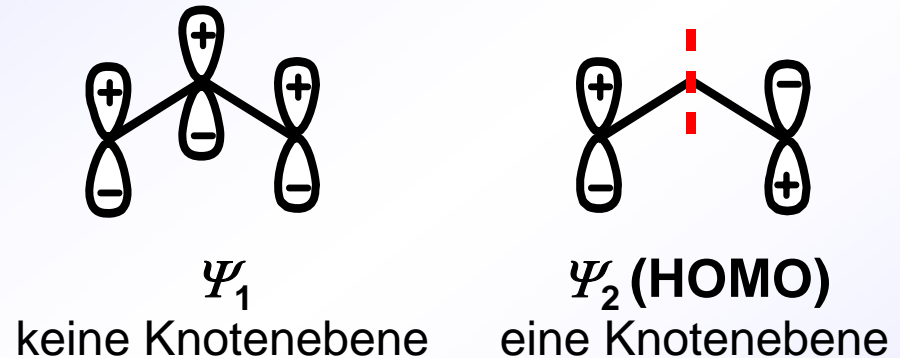
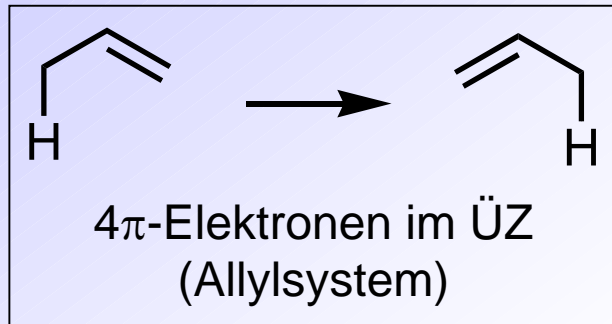
Suprafaciale U. Wandernde Gruppe bleibt während der Umlagerung auf derselben Seite des π -Systems.

Antarafaciale U. Wandernde Gruppe wechselt während der Umlagerung auf die andere Seite des π -Systems.

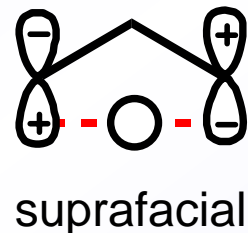
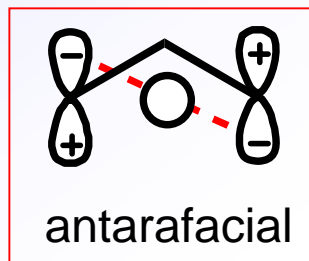


Sigmatropische Umlagerungen

Betrachtung der Grenzorbitale

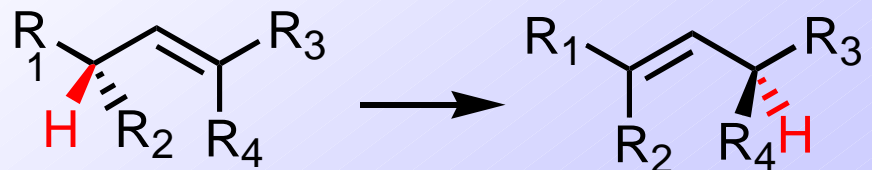


⇒ Wechselwirkung vom Ψ_2 -Orbital (HOMO) des Allylsystems mit 1s-Orbital des Wasserstoffatoms:



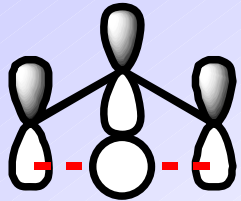
Bindende Wechselwirkung muss während des Prozesses erhalten bleiben.

⇒ nur **antarafacialer** Verlauf erlaubt:

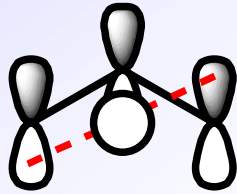


Sigmatrope Umlagerungen

Betrachtung der Aromatizität des ÜZ



1,3-suprafacial
Hückel-System
 4π -Elektronen
antiaromatisch
verboten



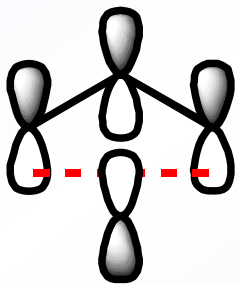
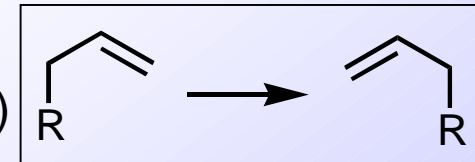
1,3-antarafacial
Möbius-System
 4π -Elektronen
aromatisch
erlaubt

1,3-antarafaciale Wasserstoff-
Verschiebung theoretisch erlaubt,
aber stark verdrillte Molekül-
geometrie im ÜZ liegt energetisch
sehr hoch!

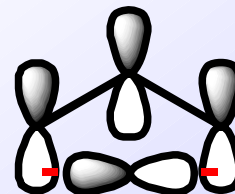
⇒ Kommt schrittweisem Prozess
mit Bindungsbruch gleich!

Sigmatrope Verschiebung von Alkylgruppen

zusätzlicher Aspekt: Stereochemie (Inversion oder Retention?)



1,3-suprafacial
Retention
Hückel-System
 4π -Elektronen
antiaromatisch
verboten



1,3-suprafacial
Inversion
Möbius-System
 4π -Elektronen
aromatisch
erlaubt

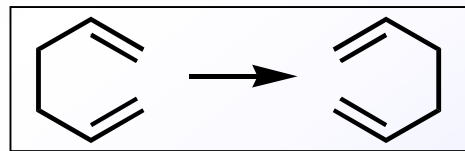
Sigmatrope Umlagerungen

Verallgemeinerung

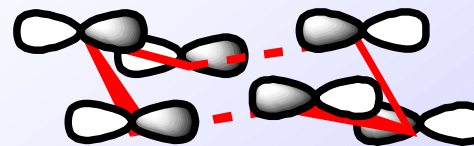
Auswahlregeln für [1,j]-Umlagerungen.

$\pi\text{-e}^-$	suprafacial (Retention)	suprafacial (Inversion)	antarafacial (Inversion)	antarafacial (Retention)
4n	verboten	erlaubt	verboten	erlaubt
4n+2	erlaubt	verboten	erlaubt	verboten

[3,3]-Umlagerung



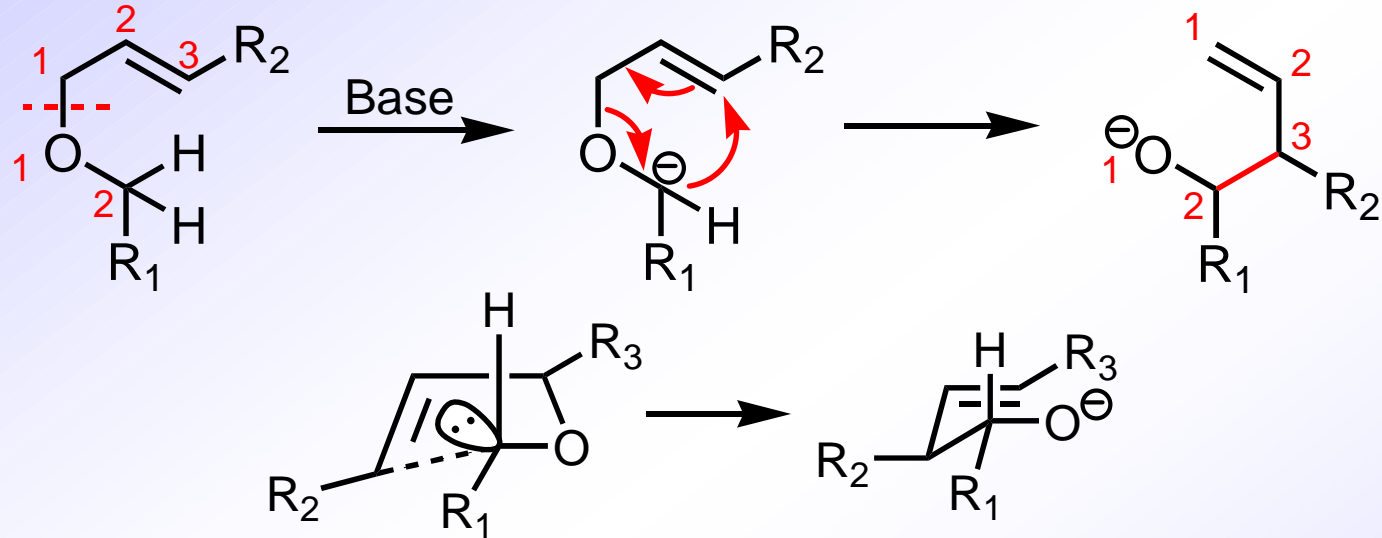
Sessel- (oder Boot-) förmiger ÜZ



suprafacial
Hückel-System
 6π -Elektronen
aromatisch
erlaubt

Sigmatrope Umlagerungen

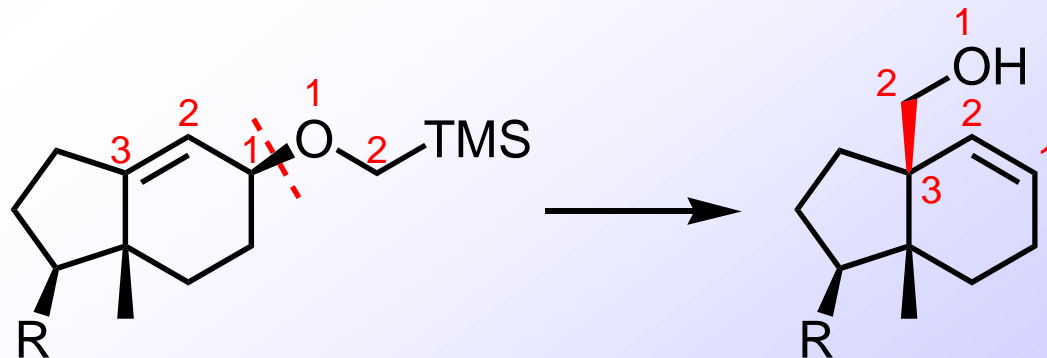
Wittig-Umlagerung: [2,3]-Umlagerung



Suprafaciale „Verschiebung“ einer Hydroxymethyleneneinheit.

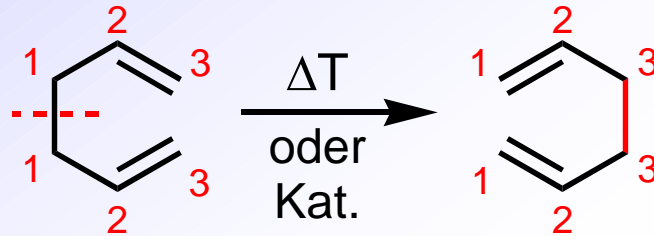
→ **Triebkraft:** Bildung des stabileren Anions.

Stereochemie ist über den 5-gliedrigen ÜZ gegeben.



Sigmatrope Umlagerungen

Cope-Umlagerung: [3,3]-Umlagerung

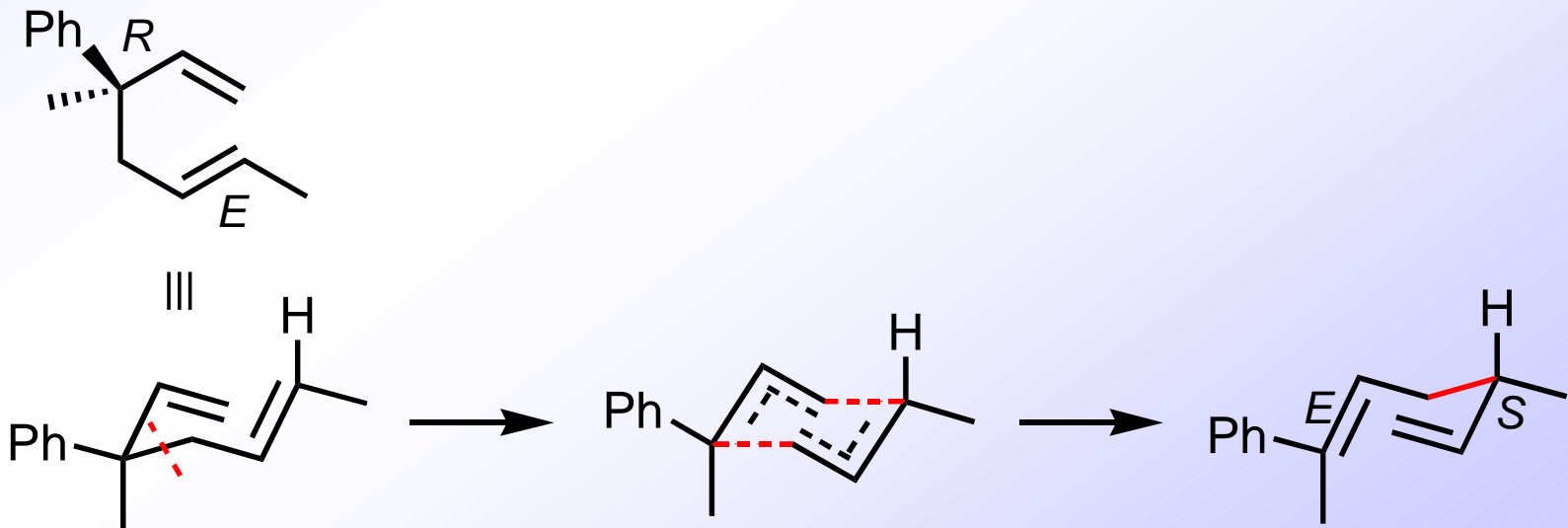


Reversible Reaktion.

→ thermodynamische Produktkontrolle.

Reaktion verläuft über **6-gliedrigen sesselförmigen ÜZ.**

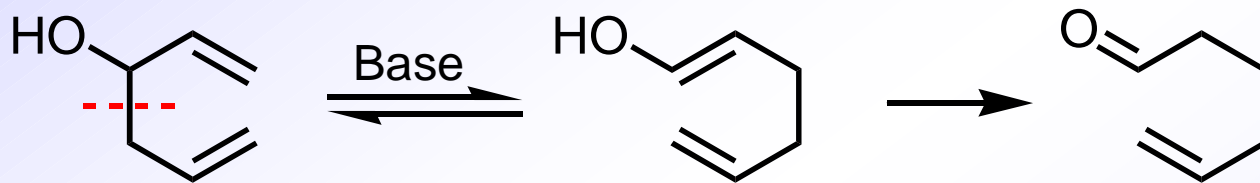
⇒ hohe **Stereospezifität** der Reaktion (synthetischer Nutzen).



Sigmatrope Umlagerungen

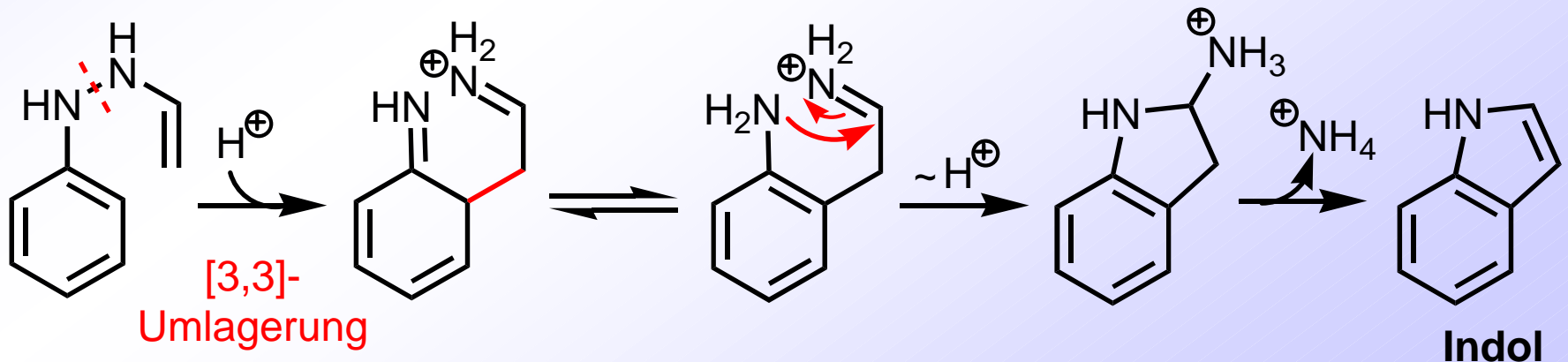
Cope-Varianten

Oxy-Cope Umlagerung



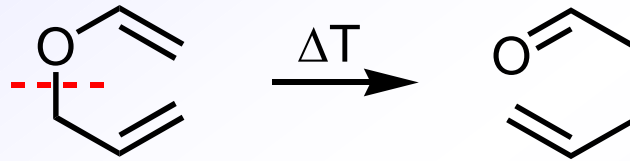
Triebkraft: Bildung der Carbonylfunktion.

Aza-Cope Umlagerung: Bsp. Fischer Indol-Synthese



Sigmatrope Umlagerungen

Claisen-Umlagerung: [3,3]-Umlagerung
(Formal: Oxy-Cope Umlagerung)



Thermische Umlagerung eines Allyl-Vinyl- (bzw. Allyl-Aryl-) Ethers zu einem Ω -ungesättigten Aldehyd.

Triebkraft: Bildung der Carbonylfunktion.

Reaktion verläuft über **6-gliedrigen sesselförmigen ÜZ.**

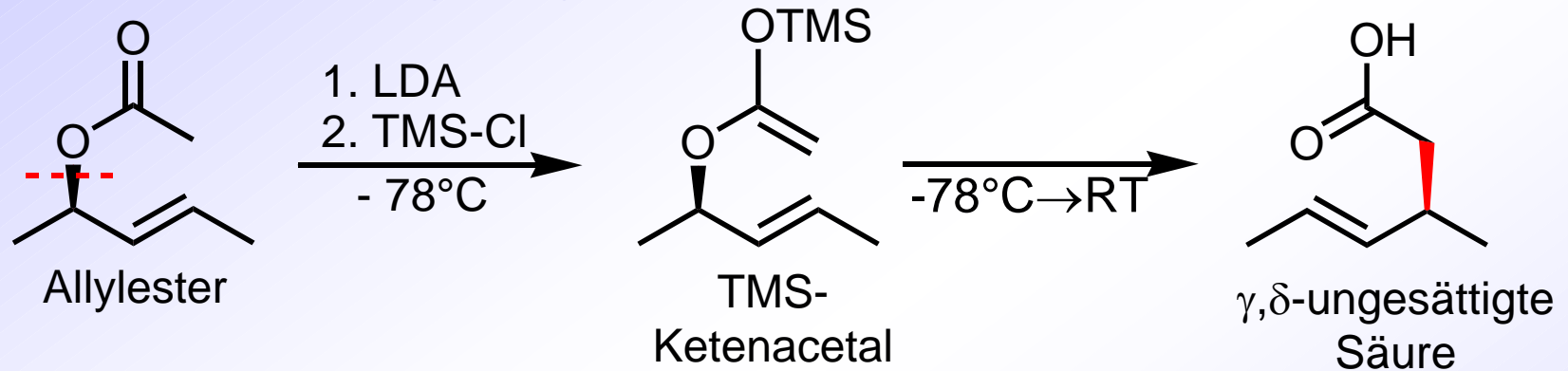
⇒ hohe **Stereospezifität** der Reaktion (synthetischer Nutzen).

Nachteil: drastische Reaktionsbedingungen (hohe Temperaturen $>100^\circ\text{C}$).

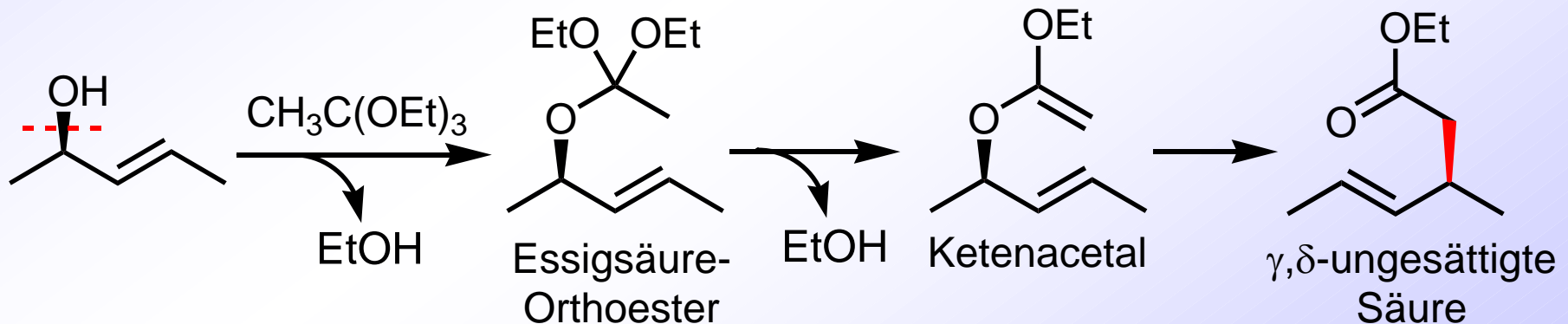
Sigmatrope Umlagerungen

Claisen-Varianten

Ireland-Claisen Umlagerung



Johnson-Orthoester Umlagerung



Vorteil beider Varianten:

Reaktionsverlauf über reaktive Zwischenstufen (Ketenacetale generiert aus Ester bzw. Orthoester) schon bei tiefen Temperaturen möglich.

Cycloadditionen

Thermische Cycloadditionen

Diels-Alder Reaktion

1,3-Dipolare Cycloaddition

[2+2]-Cycloaddition

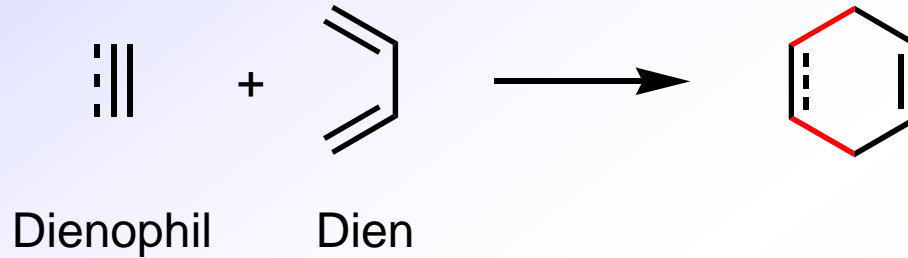
Photochemische Cycloadditionen

[2+2]-Photocycloaddition

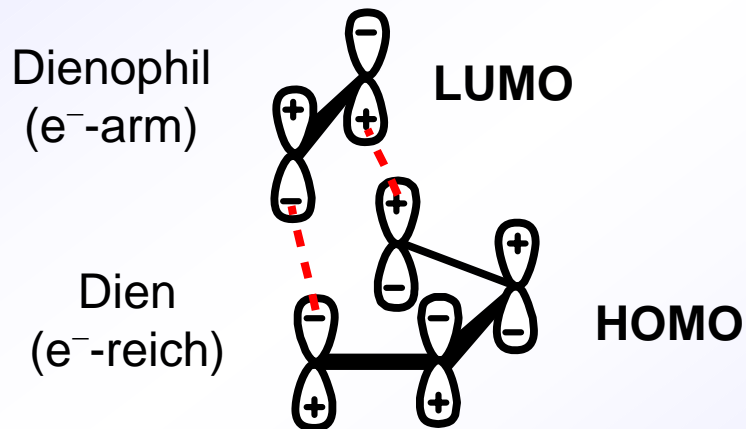
Paternò-Büchi Reaktion

Cycloadditionen

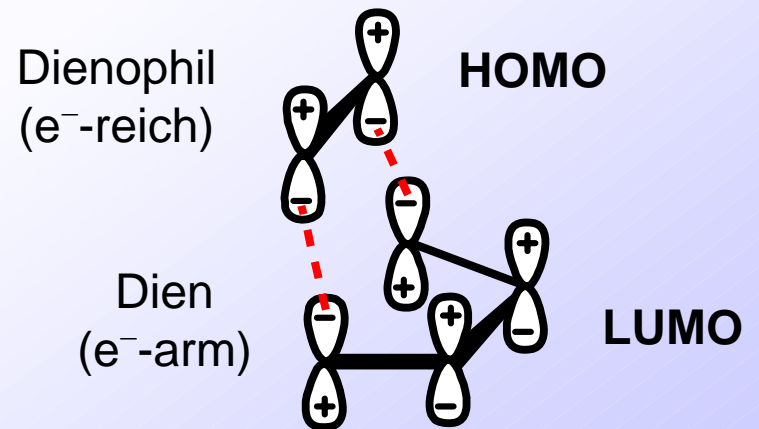
Diels-Alder: [4+2]-Cycloaddition



Normaler Elektronenbedarf



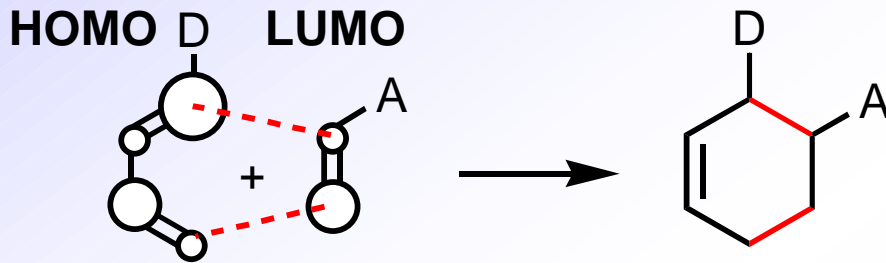
Inverser Elektronenbedarf



Cycloadditionen

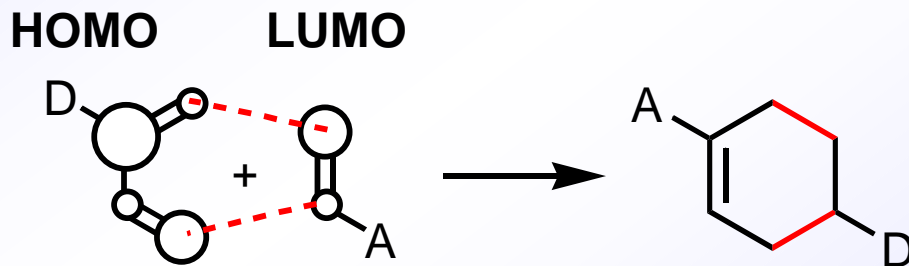
Diels-Alder: Regiochemie

Substituenten an Dien und Dienophil bestimmen die jeweiligen Orbitalkoeffizienten und damit die Regioselektivität.



Normaler Elektronenbedarf

Donorsubstituent hebt HOMO des Diens an.

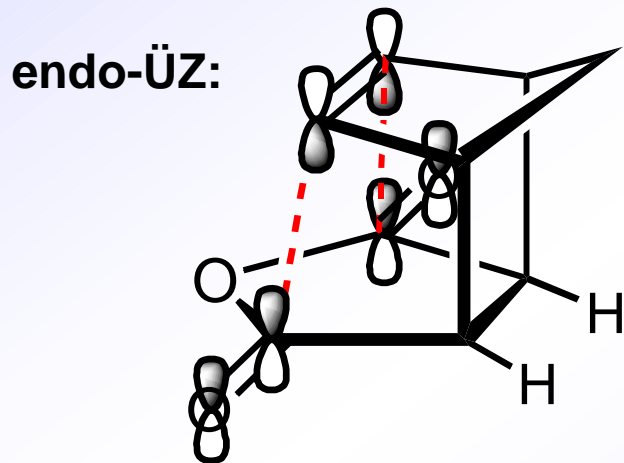
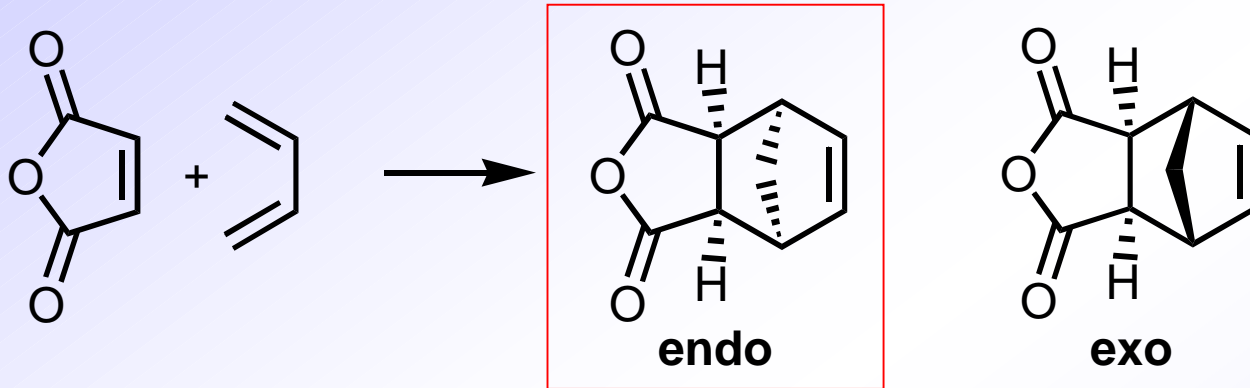


Akzeptorsubstituent senkt LUMO des Dienophils ab.

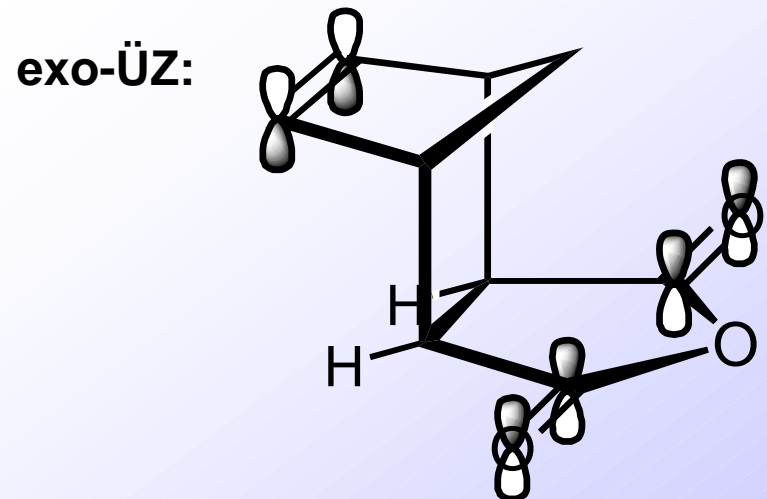
D = Elektronendonor
A = Elektronenakzeptor

Cycloadditionen

Diels-Alder: Regiochemie



Bevorzugter ÜZ
wegen stabilisierender sekundärer
Orbitalwechselwirkungen



Tritt auf, wenn endo-ÜZ aus
sterischen Gründen nicht möglich ist.

Literatur

- Ian Fleming in *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen* (VCH-Verlag Weinheim 1990)