

Vorlesung Organische Chemie 3, WS 2018/2019

Prof. Dr. C. Christoph Tzschucke

Übungszettel Nr. 7: Pericyclische Reaktionen

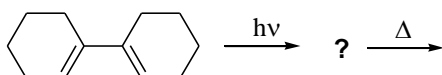
Aufgabe 1

- a) Definieren Sie die folgenden Begriffe im Zusammenhang mit pericyclischen Reaktionen: *erlaubt*, *verboten*, *suprafacial*, *antarafacial*, *conrotatorisch*, *disrotatorisch*, *endo*, *exo*.
- b) Nennen Sie die vier Klassen pericyclischer Reaktionen und jeweils ein typisches Beispiel.
- c) Wie können Sie Übergangszustände pericyclischer Reaktionen einfach klassifizieren und wie können Sie dadurch entscheiden, unter welchen Bedingungen eine Reaktion ablaufen kann?
- d) Die Diels-Alder-Reaktion von Acrylsäureestern und ähnlichen α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen kann durch Lewisäuren stark beschleunigt werden. Begründen Sie mithilfe einer Grenzorbitalbetrachtung.

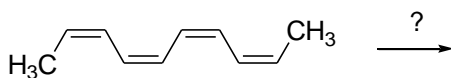
Aufgabe 2

Welche der im Folgenden gezeigten Verbindungen können pericyclische Reaktionen eingehen? Geben Sie jeweils die Hauptprodukte einer möglichen pericyclischen Reaktion unter thermischen oder photochemischen Bedingungen an. Skizzieren Sie die beteiligten Atomorbitale. Zeigen Sie, wie die Orbitale im Übergangszustand wechselwirken und wie Sie diesen klassifizieren. Wie viele Elektronen sind beteiligt? Beachten Sie die Stereochemie.

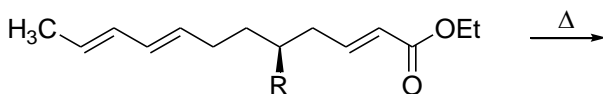
a)



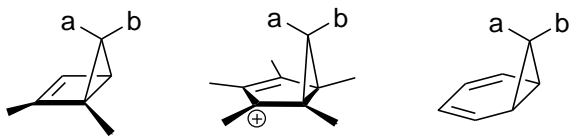
b)



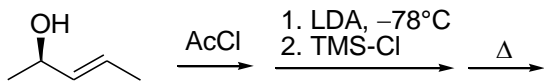
c) Stereochemie!



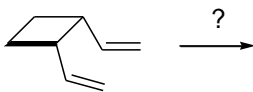
d) Welche Reaktionen? Stereochemie?



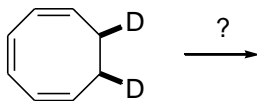
e)



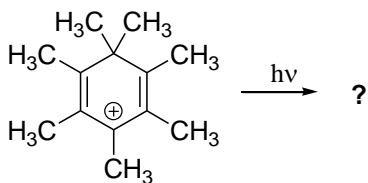
f) Geometrie des Übergangszustands?



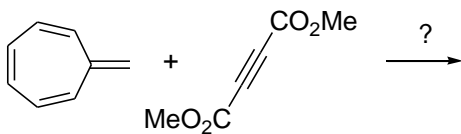
g) Kennzeichnen Sie alle Positionen des Produkts, in denen Sie die Deuteriummarkierung finden können.



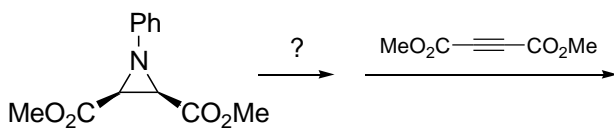
h)



i) Eine exotische Cycloaddition

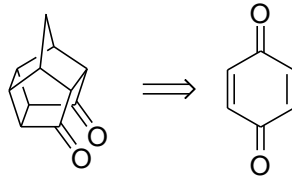
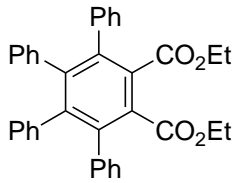


j) weil noch Platz auf der Seite ist, zwei pericyclische Reaktionen in Folge:



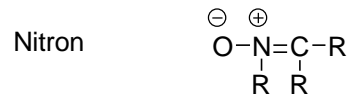
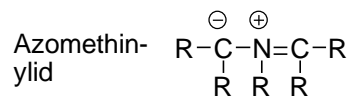
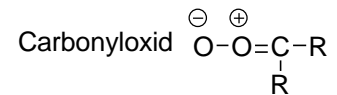
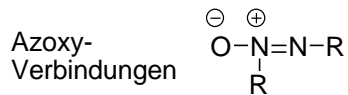
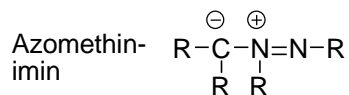
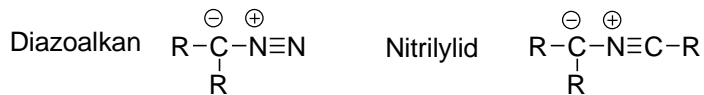
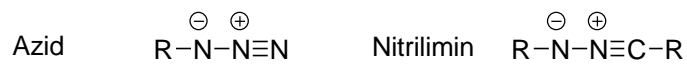
Aufgabe 3

Entwerfen Sie kurze Synthesen für die folgenden Verbindungen.



Aufgabe 4

Im Folgenden finden Sie eine Zusammenstellung von 1,3-Dipolen. Ergänzen Sie die fehlenden nichtbindenden Elektronenpaare und formulieren Sie die 1,3-dipolare Grenzformeln. Zeigen Sie jeweils die möglichen Produkte einer Addition dieser Verbindungen an ein terminales Alkin. Benennen Sie die entstehenden Heterocyclen.



Nochmal zu pericyclischen Reaktionen...

Wir haben in der Vorlesung zwei verschiedene Modelle verwendet, um pericyclische Reaktionen zu verstehen: das Hückel-Möbius-Modell und die Grenzorbital-Theorie. Beides sind *völlig verschiedene* Ansätze, die Sie nicht vermischen dürfen! Das eine hat wirklich nichts mit dem anderen gemeinsam.

Beim Hückel-Möbius-Modell betrachten Sie Atomorbitale und leiten daraus eine mögliche Übergangszustands-Geometrie ab. Letztlich ist das nicht mehr als eine bessere Merkregel, mit wenig Erklärungstiefe. Dafür ist es einfach und schnell auf Reaktionen, selbst komplizierte anzuwenden („quick and dirty“).

Die Grenzorbital-Theorie dagegen betrachtet Molekülorbitale und basiert letztlich auf einem störungstheoretischen Ansatz. Diese Methode, die nicht nur auf pericyclische Reaktionen anwendbar ist, liefert ein recht detailliertes Verständnis einer Reaktion und ist auch geeignet, Reaktivitäten und Selektivitäten zu verstehen. Aber dieser Ansatz erfordert eben Kenntnis der Molekülorbitale, was bei komplexeren Reaktionen sorgfältiges Arbeiten und etwas mehr Aufwand erfordert.

Die nach dem Hückel-Möbius-Modell erlaubten Reaktionen zusammengefasst: Merken Sie

| | |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| thermisch $4n+2 e^-$ Hückel | photochemisch $4n+2 e^-$ Möbius |
| thermisch $4n e^-$ Möbius | photochemisch $4n e^-$ Hückel |

sich das **fett** umrandete Feld mit irgendeiner Eselsbrücke (meine ist „Benzol¹ ist thermisch stabil“). Alle anderen Felder können Sie daraus erschliessen. Die Informationen zur Geometrie des Übergangszustands und damit zum stereochemischen Verlauf der Reaktion sind in „Hückel“ bzw. „Möbius“ impliziert. Die Zahl der Elektronen zählen Sie aus der Strukturformel ab. Ob thermisch oder

photochemisch ergibt sich aus der Fragestellung.

¹ Benzol ist ein **Hückel**aromat mit $4n+2$ Elektronen.