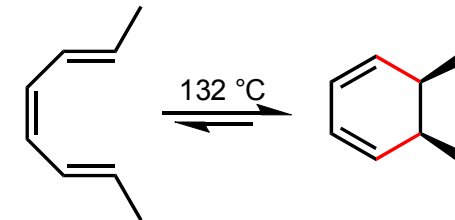


Vorlesung "Perizyklische Reaktionen"

Unter perizyklischen Reaktionen versteht man solche, die über einen **einzigsten, zyklischen Übergangszustand** verlaufen.

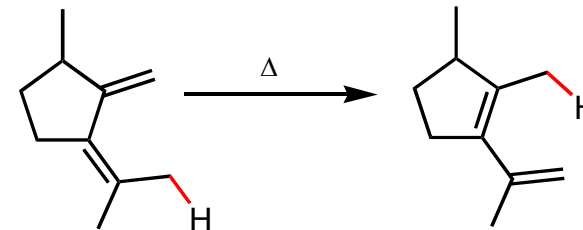
A. Elektrozyklische Reaktionen

Bildung einer Einfachbindung zwischen den Enden konjugierter π -Systeme.



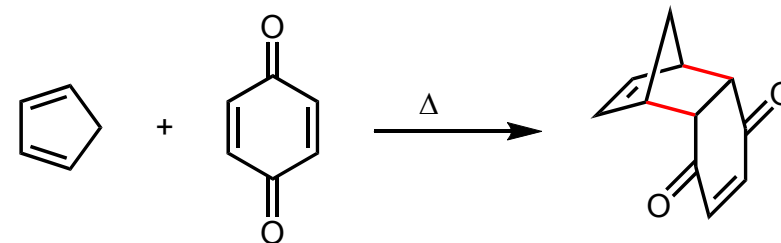
B. Sigmatrope Umlagerungen

Wanderung einer σ -Bindung an die Termini allylständiger, konjugierter π -Systeme unter deren simultaner Verschiebung.



C. Cycloadditionen

Bildung von Einfachbindungen zwischen den Enden mindestens zweier π -Systeme



Perizyklische Reaktionen

Klassischer Übersichtsartikel zum Konzept:

"Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie", R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797-870.

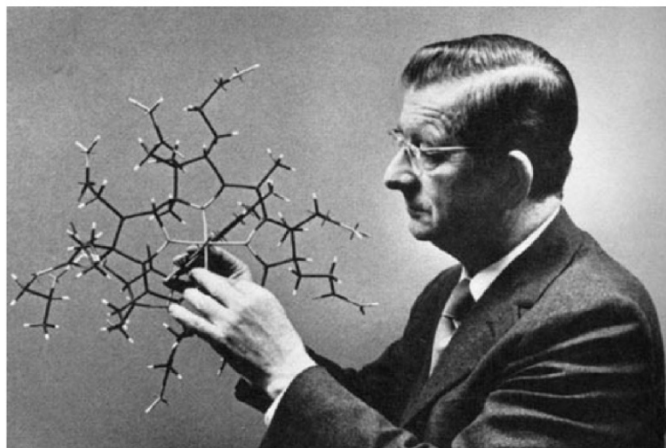


Figure 1. R. B. Woodward with a Dreiding model of cobyric acid. Copyright: Harvard University Archives.

Robert Burns Woodward (1917-1979),
Nobelpreis 1965 für Naturstoffsynthese



Roald Hoffmann (*1937)



Kenichi Fukui (1918-1998)

Nobelpreis 1981 an Roald Hoffmann und Kenichi Fukui, "for their theories, developed independently, concerning the course of chemical reactions"

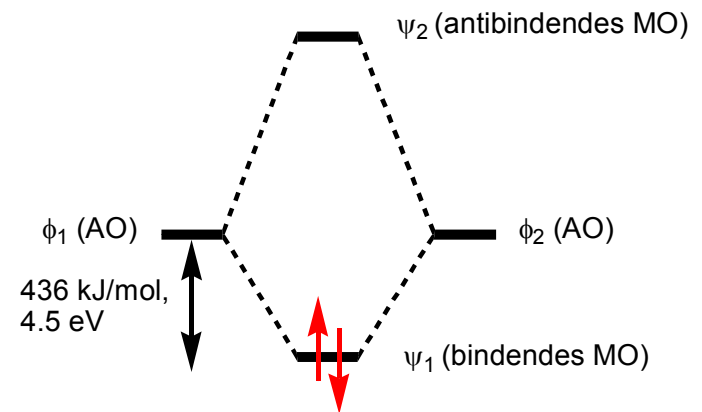
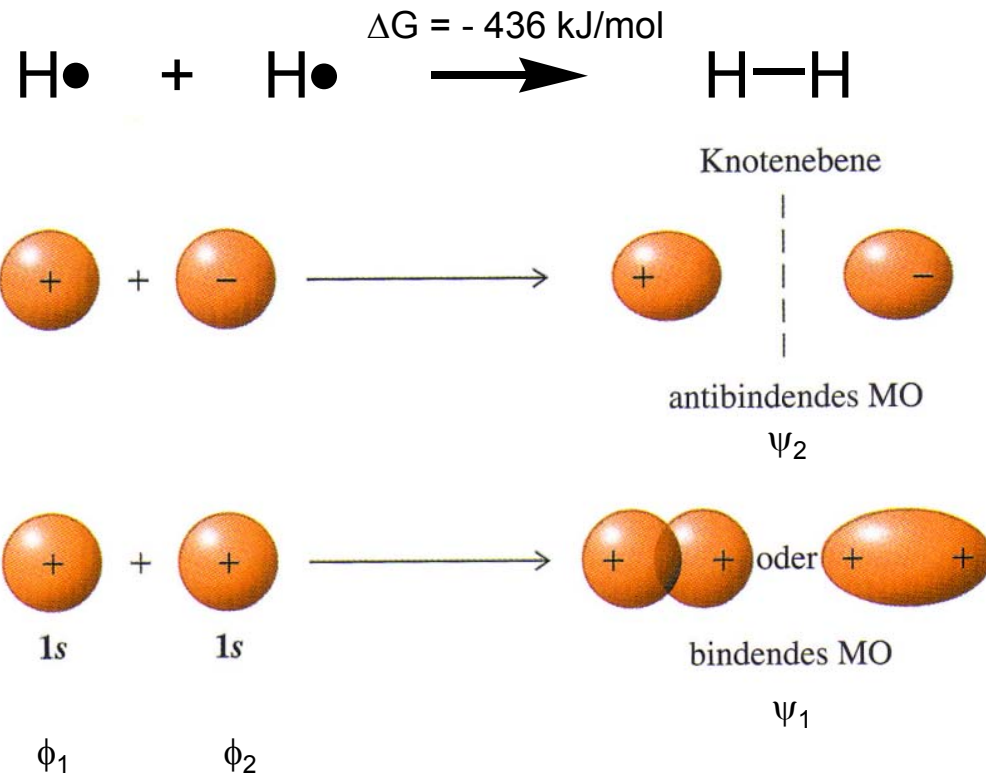
„1965 haben wir in drei vorläufigen Mitteilungen die Grundlagen für die theoretische Behandlung aller Synchronreaktionen gelegt. [...] Ihr Prinzip besteht darin, dass solche Reaktionen glatt verlaufen, wenn zwischen den Orbitalsymmetrie-Eigenschaften der Reaktanden und Produkte Übereinstimmung herrscht, und dass ihr Ablauf mit Schwierigkeiten verbunden ist, wenn diese Übereinstimmung fehlt

- oder kürzer gesagt, dass bei Synchronreaktionen die Orbitalsymmetrie erhalten bleibt.“

Perizyklische Reaktionen

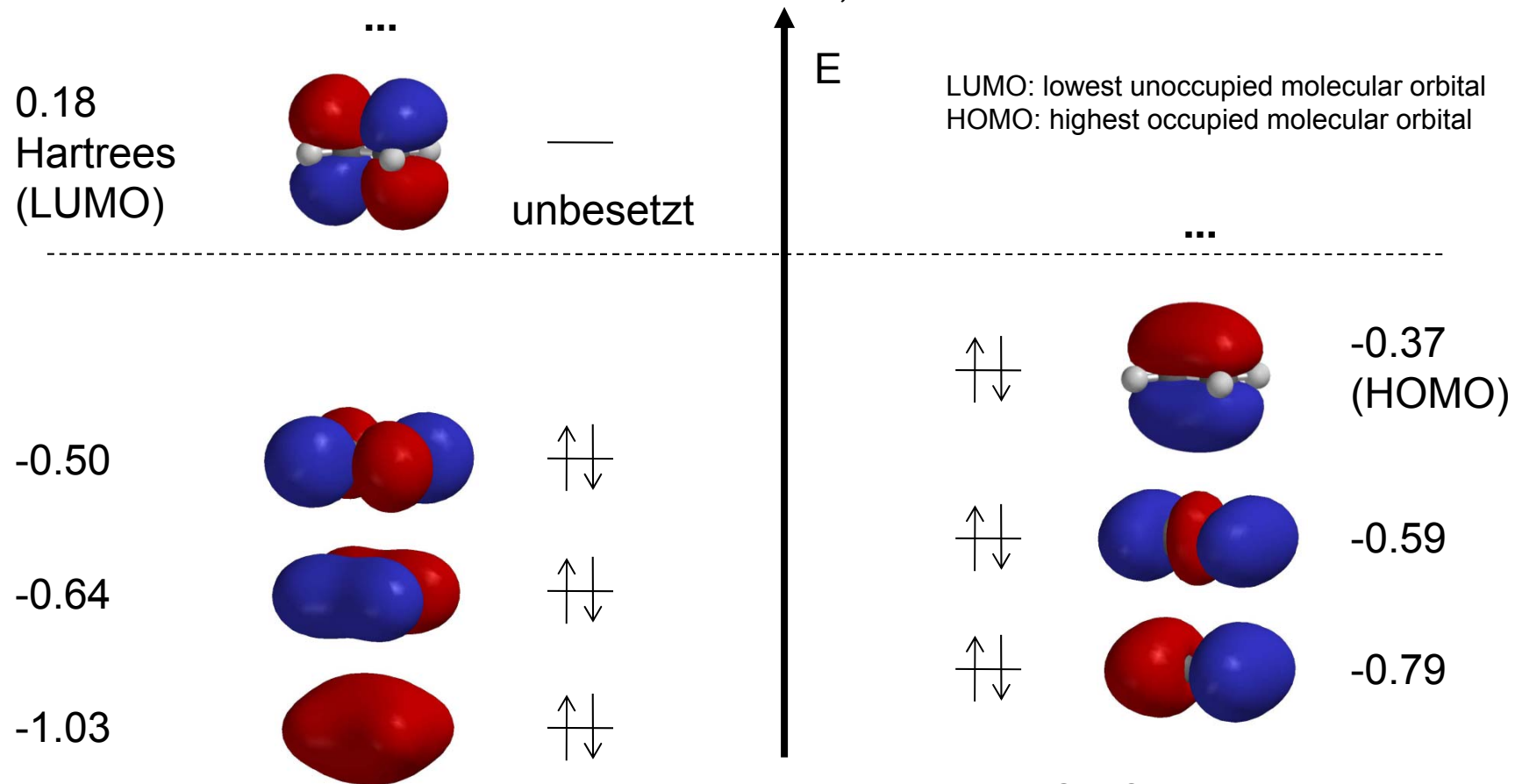
Linearkombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen

Der LCAO-Ansatz folgt dem Gedanken, dass bei der vollständigen Trennung z. B. von H_2 zwei je durch ein s-Orbital beschriebene H-Atome mit entweder gleichen oder verschiedenen, aber nicht bekannten Vorzeichen entstünden. Beide Kombinationen haben deshalb Anteil an der Bindung.



Perizyklische Reaktionen

Ethen: 2x 2s(C), 6x 2p(C), 4x 1s(H) => 12 Valenz-AOe => 12 MOe (7 davon gezeigt);
 2x4 + 4x1 = 12 Valenzelektronen zu verteilen, idealerweise in 6 MOen.



1 eV ≈ 96.5 kJ/mol
 1 Hartree ≈ 27.2 eV

quantenmechanische Rechnung: 6-31G** (Spartan-Programm)
 (niedriger liegende 1s Kohlenstoff-Rumpforbitale weggelassen)

Perizyklische Reaktionen

Grenzorbitale:

LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)

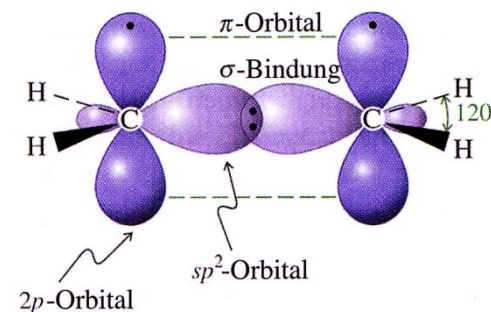
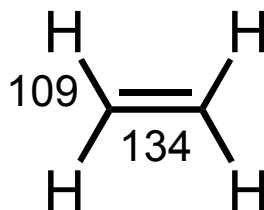
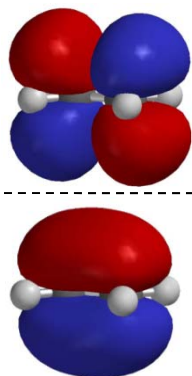
HOMO (highest occupied molecular orbital)

HOMO und LUMO können SOMOs sein (singly occupied MO, auch z. B. 1s-AO bei He⁺).

Grenzorbitale bestimmen die Möglichkeit und den Verlauf jeder chemischen Reaktion desto ausschließlicher, je ungeladener die Reaktanden sind.

+1.5 eV
(LUMO)

-10.2 eV
(HOMO)



1 eV \approx 96.5 kJ/mol
1 Hartree \approx 27.2 eV

MOs

hybridisierte AOs

Perizyklische Reaktionen

Woodward, Hoffmann, *Angew. Chem.* 1969, 797.

Orbitalkoeffizienten $c_{i,n}$ der AOs
 ϕ_i : Anteil der Beteiligung am MO
 ψ_n :

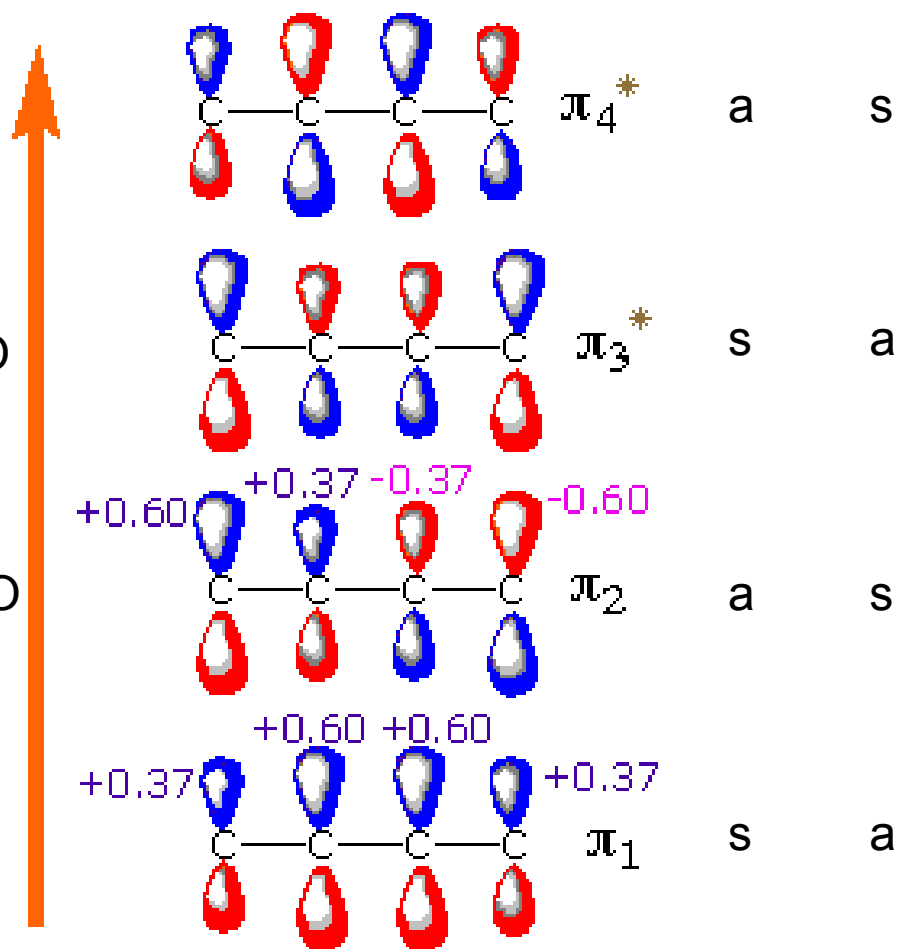
$$\psi_n = \sum_{i=1}^{i \leq \text{Atomzahl}} c_{i,n} \phi_i$$

$c_{i,n}^2$: relative Elektronendichte am Kern i im MO ψ_n .
 LUMO

Die Summen der Quadrate der O.-k. sind in "waagerechter und in senkrechter Richtung" = 1.
 HOMO

wichtig für die Reaktivität: Phase (Vorzeichen) und Orbitalkoeffizienten an beiden "Enden"

LCAO-Ansatz



a: antisymmetrisch, s: symmetrisch bzgl. der Symmetrieelemente m (Spiegelebene) bzw. C₂ (Drehachse); *cisoid*e Form von 1,3-Butadien.

A. Elektrozyklische Reaktionen

Ringöffnung von Cyclobuten zu 1,3-Butadien:

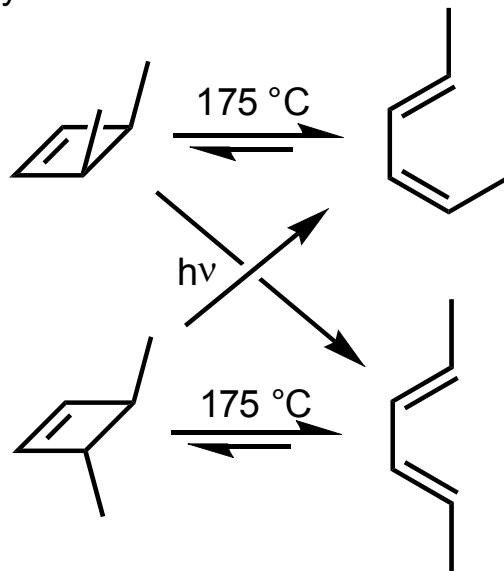
Aktivierungsenthalpie

$\Delta H^\ddagger \approx 136 \text{ kJ/mol}$ ($T \approx 3 \Delta H^\ddagger \approx 410 \text{ K}$);

Reaktionsenthalpie

$\Delta H_R \approx -45 \text{ kJ/mol}$

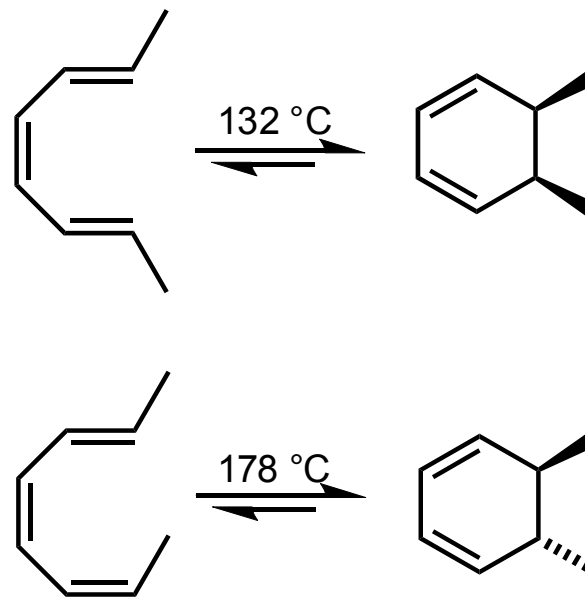
Stereospezifische Ringöffnung diastereomerer 3,4-Dimethylcyclobutene:



" 4π thermisch konrotatorisch"

Ringschluss

von 1,3,5-Hexatrien zu 1,3-Cyclohexadien:



" 6π thermisch disrotatorisch"

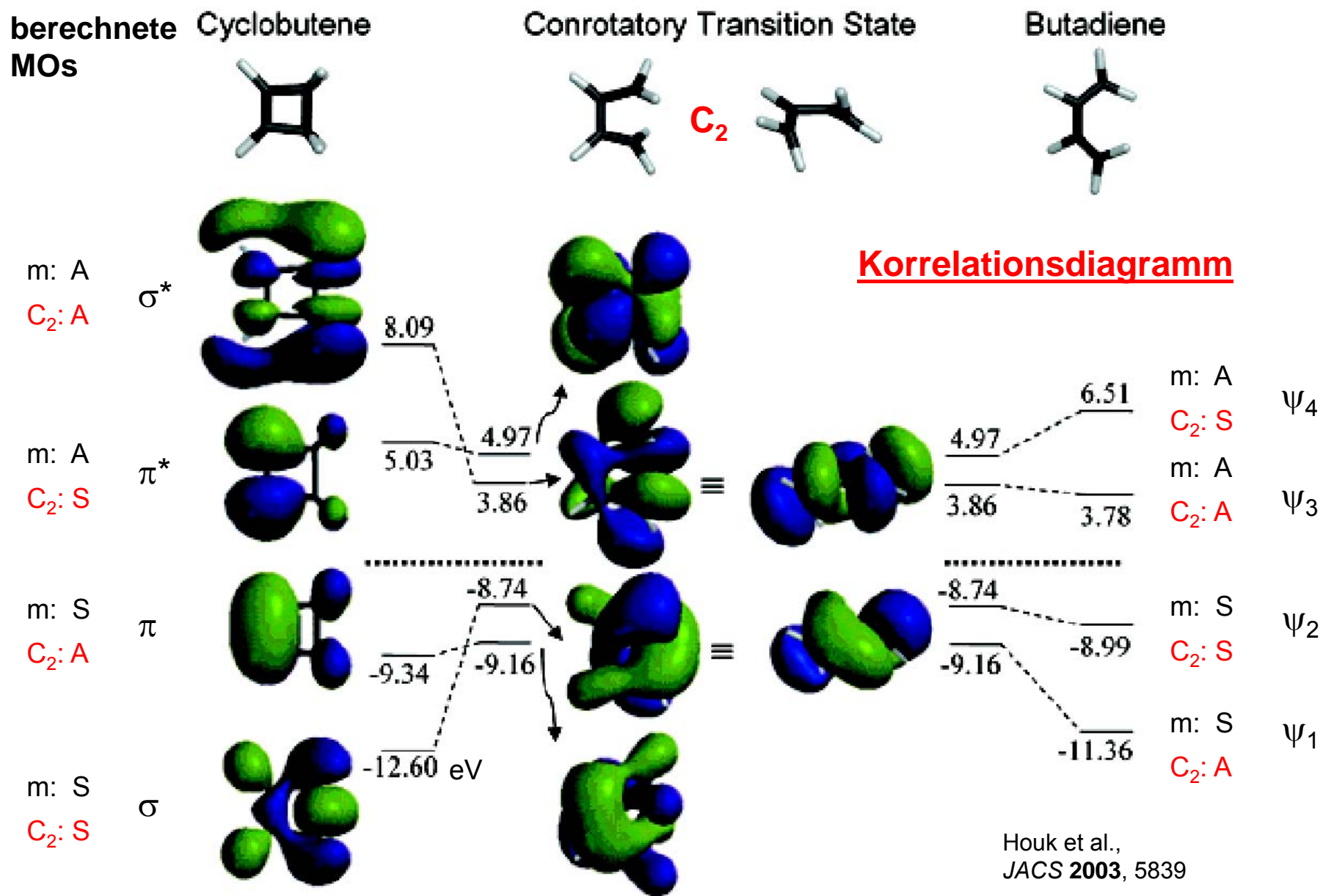
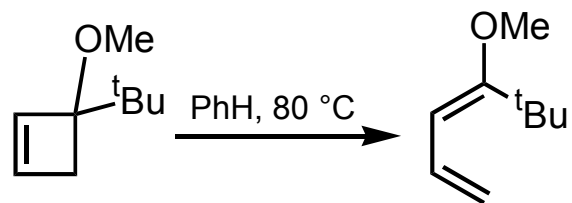
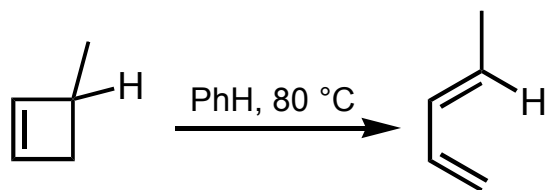
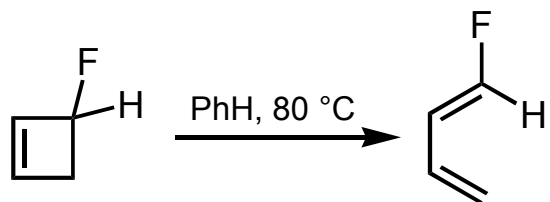


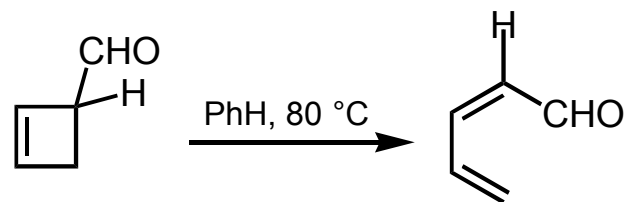
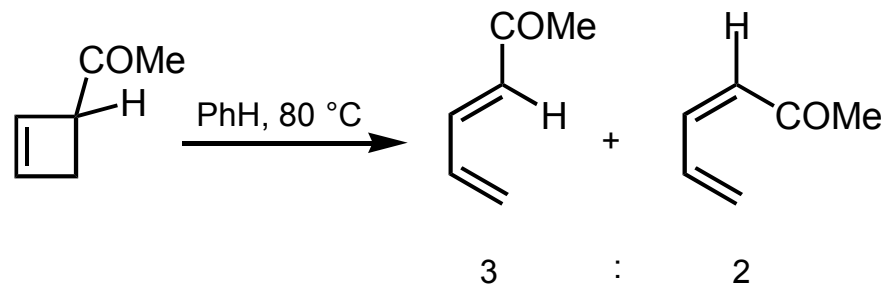
Figure 1. Orbital correlation diagram of cyclobutene and conrotatory transition state (HF/6-31G(d)). Correlations with butadiene π and π^* orbitals are also shown.

A. Elektrozyklische Reaktionen

Rotationsrichtung:
+M-Substituenten "drehen nach außen"



-M-Substituenten können nach innen rotieren, trotz geringerer thermodyn. Stabilität



Torquoselektivität

A. Elektrozyklische Reaktionen

Effekt nach außen bzw. innen drehender Substituenten in 3- oder 4-Stellung von Cyclobuten auf die Aktivierungsenergie der konrotatorischen Ringöffnung in kcal/mol

Table I. Activation Parameters for Electrocyclic Reactions of Cyclobutene and Substituted Derivatives

cyclobutenes	log <i>A</i>	<i>E</i> _a , kcal/mol	<i>E</i> _{rel} , kcal/mol
cyclobutene ^a	13.08	32.5	0
3-methylcyclobutene ^b	13.56	31.6	-0.9
<i>cis</i> -3,4-dimethylcyclobutene ^c	13.68	34.0	+1.5
<i>trans</i> -3,4-dimethylcyclobutene	14.01 ± 0.23	30.6 ± 0.4	-1.9
3-chlorocyclobutene	13.07 ± 0.09	29.4 ± 0.2	-3.1
<i>cis</i> -3,4-dichlorocyclobutene	13.87 ± 0.26	35.6 ± 0.5	+3.1
<i>trans</i> -3,4-dichlorocyclobutene	12.96 ± 0.28	25.7 ± 0.4	-6.8
<i>cis</i> -3-chloro-4-methylcyclobutene ^d	12.66 ± 0.06	31.6 ± 0.1	-0.9
3-acetoxycyclobutene	12.58 ± 0.16	27.8 ± 0.3	-4.7
3-ethoxycyclobutene	12.68 ± 0.18	23.5 ± 0.3	-9.0
<i>cis</i> -3,4-diethoxycyclobutene	12.89 ± 0.26	27.8 ± 0.4	-4.7
<i>cis</i> -3,4-dimethoxycyclobutene	13.25 ± 0.39	28.6 ± 0.6	-3.9
<i>cis</i> -3-chloro-4-methoxycyclobutene ^e	12.85 ± 0.13	29.1 ± 0.3	-3.4
<i>cis</i> -3-methoxy-4-methylcyclobutene ^d	11.71 ± 0.35	25.5 ± 0.6	-7.0

^a Copper, W.; Walters, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4220.

^b Frey, H. M.; Marshall, D. C. *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 1715.

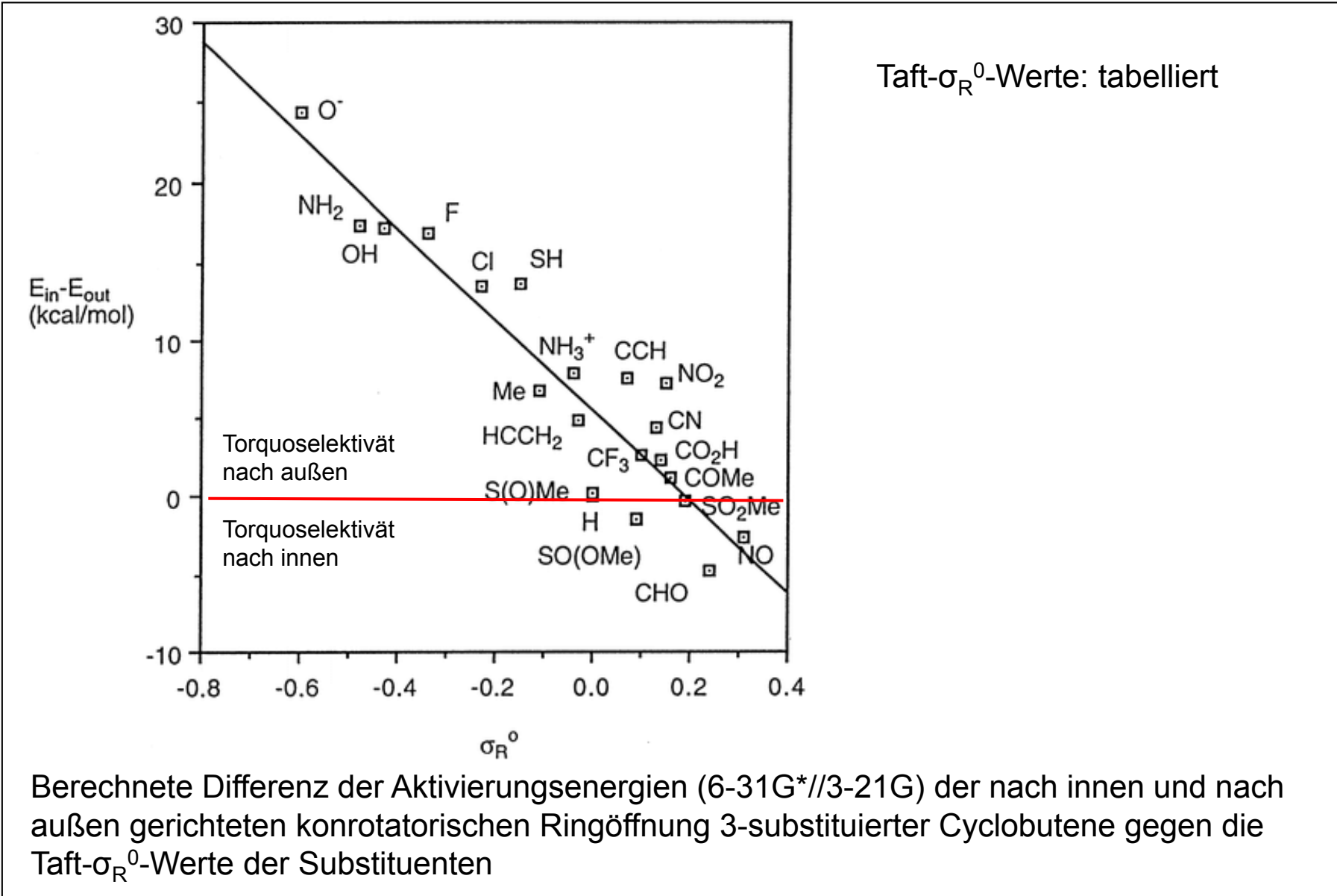
^c Srinivasan, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7557. ^d Methyl rotates inward. ^e Chloro rotates inward.

Table II. Influence of 3- or 4-Substituents upon Activation Energies for Conrotatory Electrocyclic Reactions of Cyclobutenes

substituent	direction of rotation	
	outward	inward
Me	-1	+3
Cl	-3	+6
OAc	-5	
OR	-9	+5

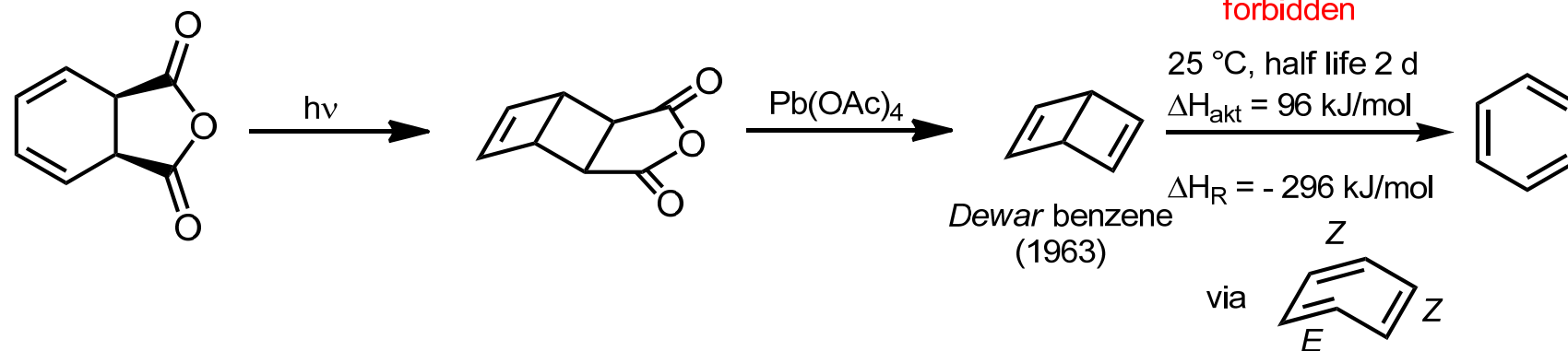
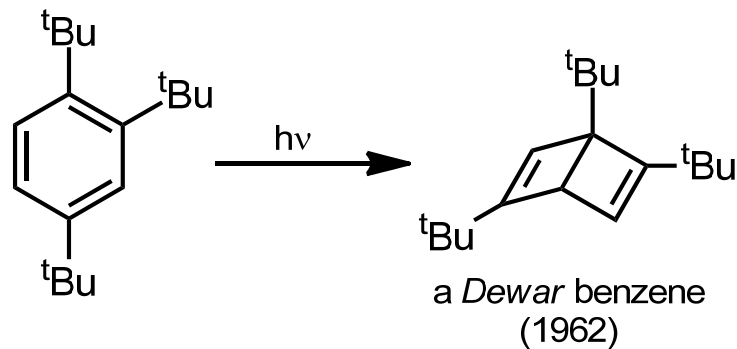
Houk et al., *JACS* **1984**, 7989.

A. Elektrozyklische Reaktionen



A. Elektrozyklische Reaktionen

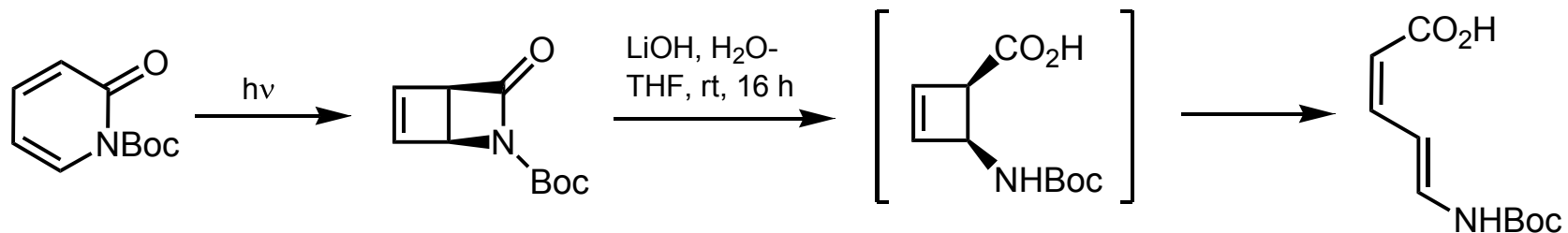
4π:



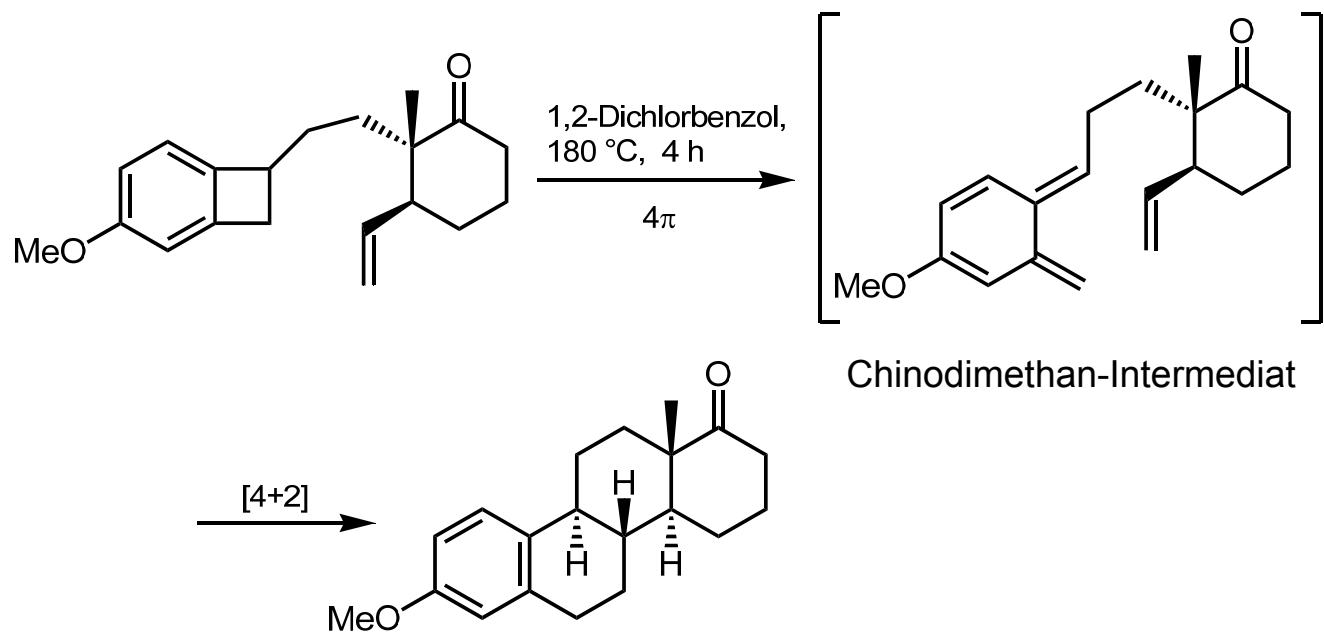
A. Elektrozyklische Reaktionen

4 π :

Gauvry, Huët, *J. Org. Chem.* **2001**, 583:



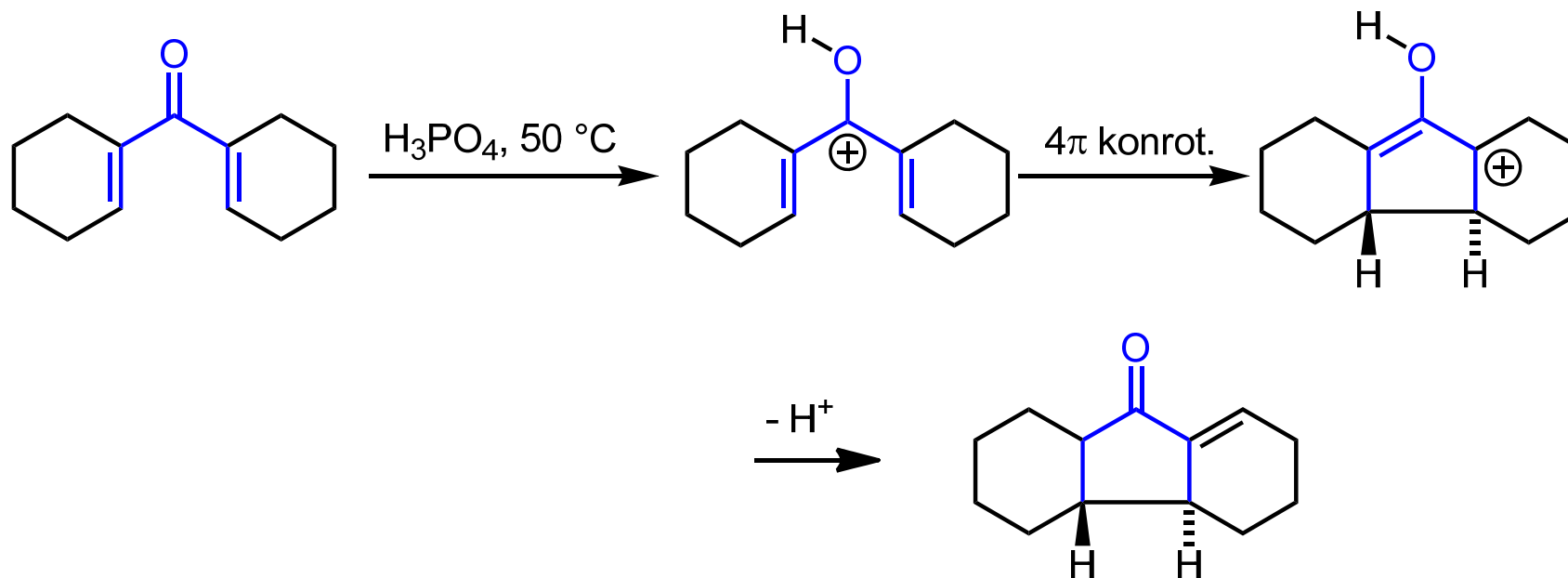
Kametani et al., *JACS* **1977**, 3461:



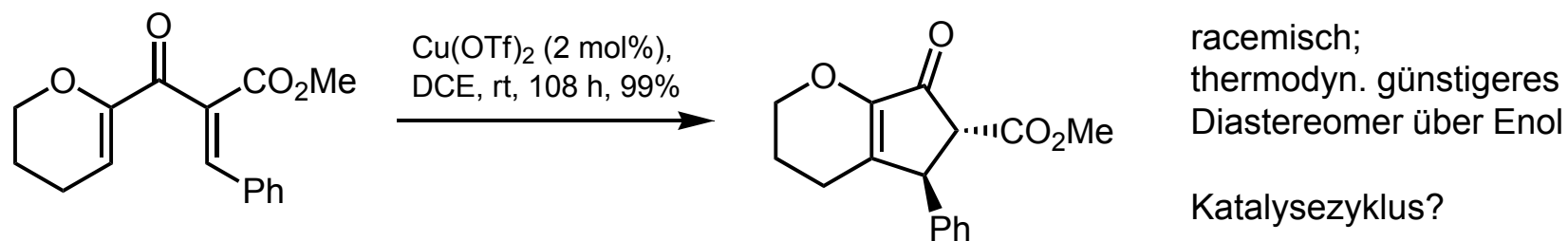
A. Elektrozyklische Reaktionen



4 π : Nazarov-Zyklisierung (1953) eines Pentadienylkations:

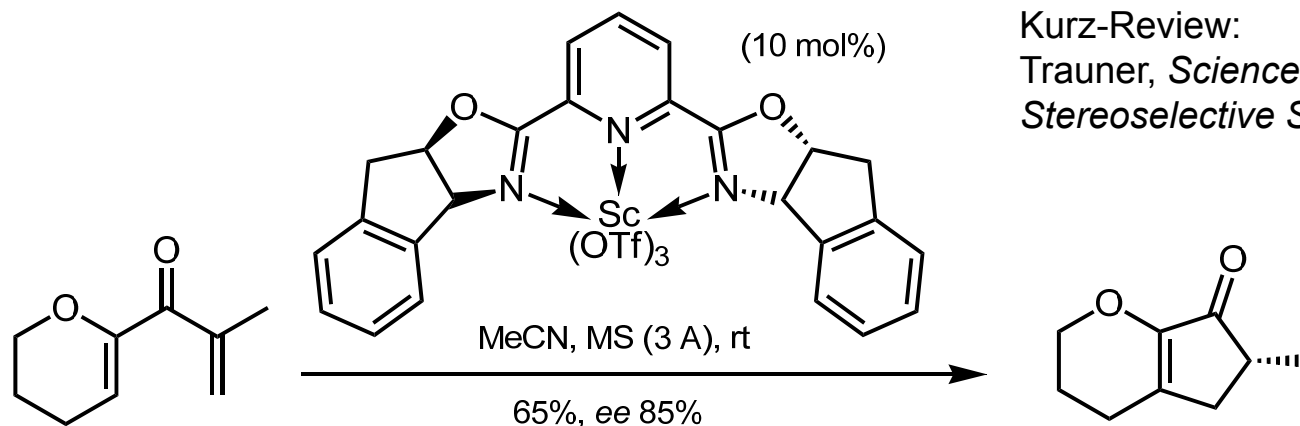


Cu(II)-katalysierte Nazarov-Zyklisierung (He et al., *JACS* **2003**, 14278):



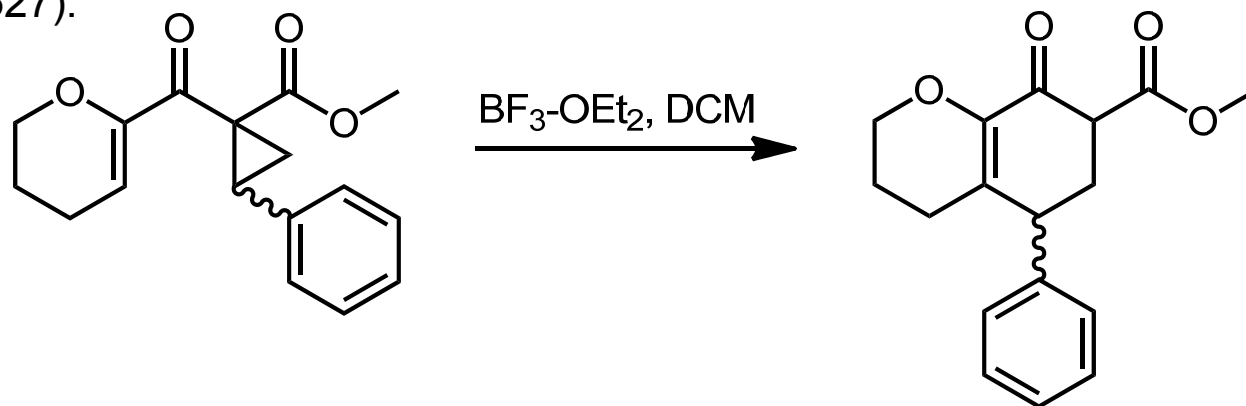
A. Elektrozyklische Reaktionen

Enantioselektive, Sc(III)-katalysierte Nazarov-Zyklisierung:
chiraler PyBOX-Ligand (Liang, Trauner, *JACS* **2004**, 9544)



Kurz-Review:
Trauner, *Science of Synthesis*,
Stereoselective Synthesis **2011**, 3, 383

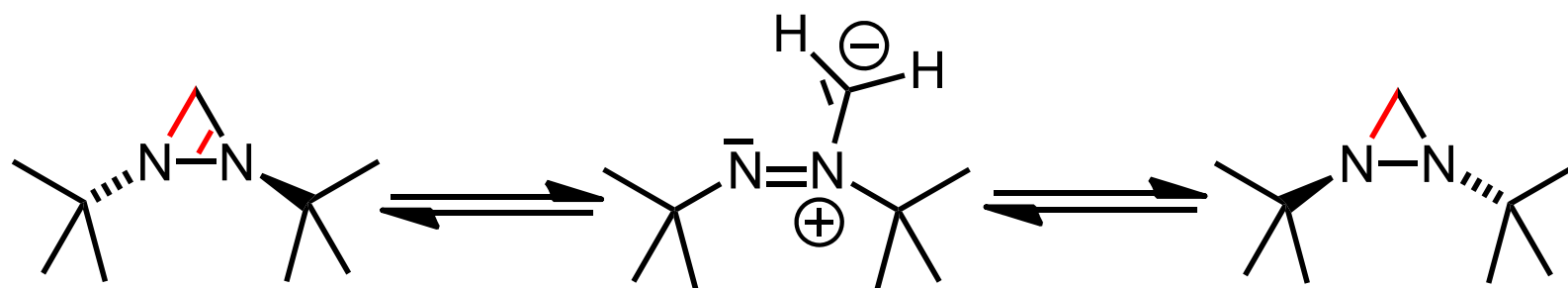
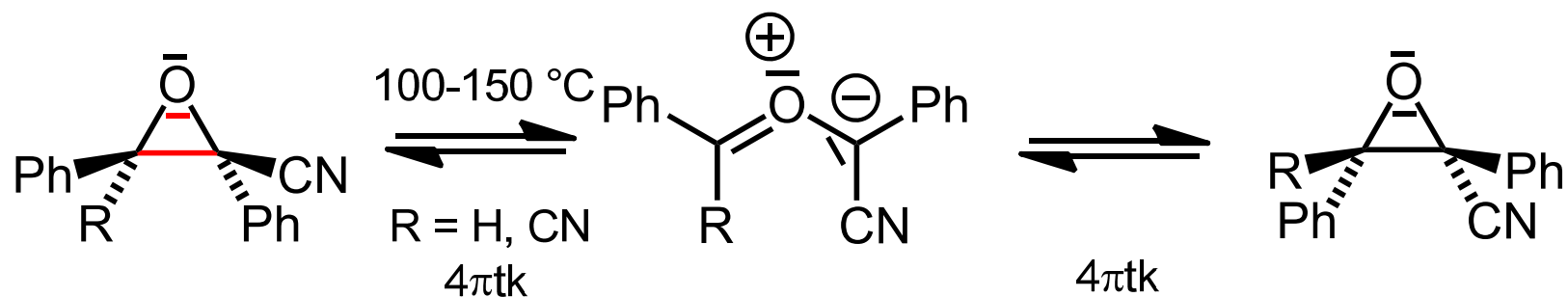
4 π : Homo-Nazarov-Zyklisierung mit Cyclopropan anstelle der 2. Doppelbindung
(Waser, *CEJ* **2011**, 14527):



A. Elektrozyklische Reaktionen

4 π : Epimerisierung durch elektrozyklische Reaktion

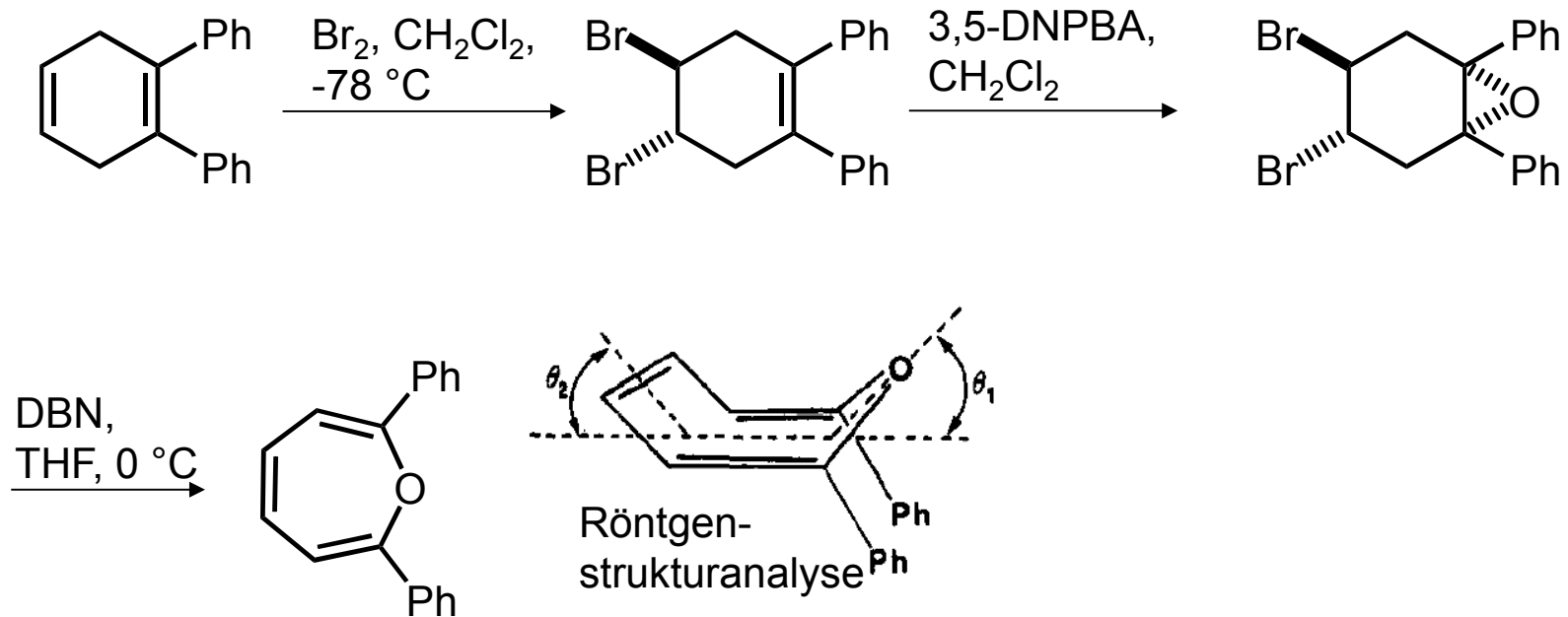
Cyanostilben-Epoxid oder andere 1,2-Diaryloxirane epimerisieren thermisch oder photochemisch über Carbonyl-Ylide oder Diradikale:



$\Delta G^{\ddagger} = 136\text{ kJ/mol}$ ($151\text{ }^{\circ}\text{C}$); 4 π -therm. konrotat. Ringöffnung

A. Elektrozyklische Reaktionen

6 π : Synthese von 2,7-Diphenyloxepin



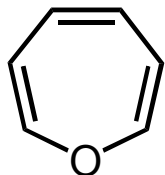
Boyd et al., *JOC* **1986**, 2784.

3,5-DNPBA: 3,5-Dinitroperbenzoesäure

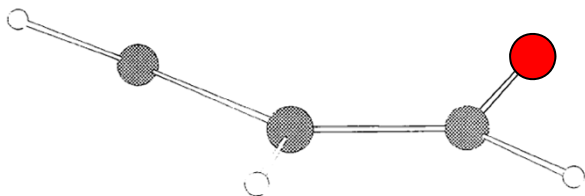
DBN: 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en

A. Elektrozyklische Reaktionen

6π:

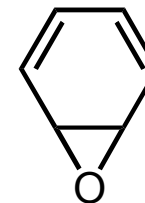


Oxepin



Toyota et al., *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2749.

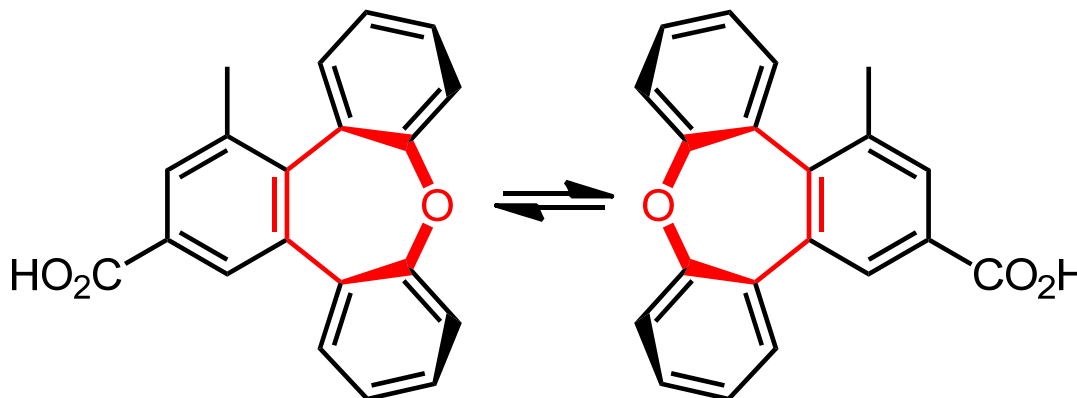
6π-elektrozykl. R.,
disrotatorisch, thermisch erlaubt



Benzoloxid

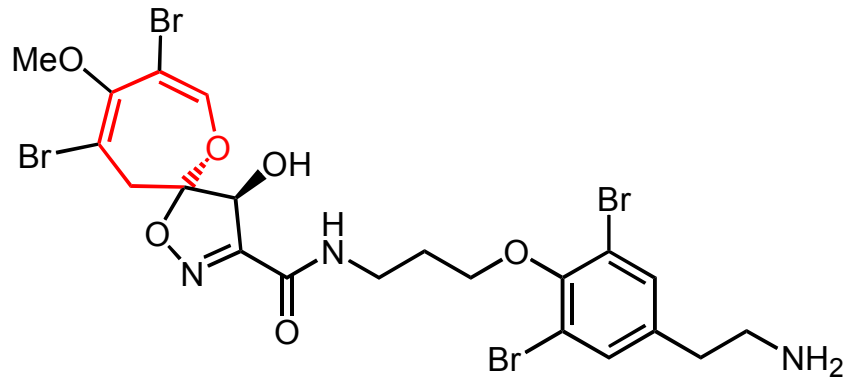
8π, lokalisierte C=C-Bindungen
(Bindungslängenalternanz), gewinkelt (Boot-C_s-
Geometrie) => Nicht-Aromat

Racemisierung über
Benzoloxid-Zwischenstufe
(ΔG[‡] = 87 kJ/mol):



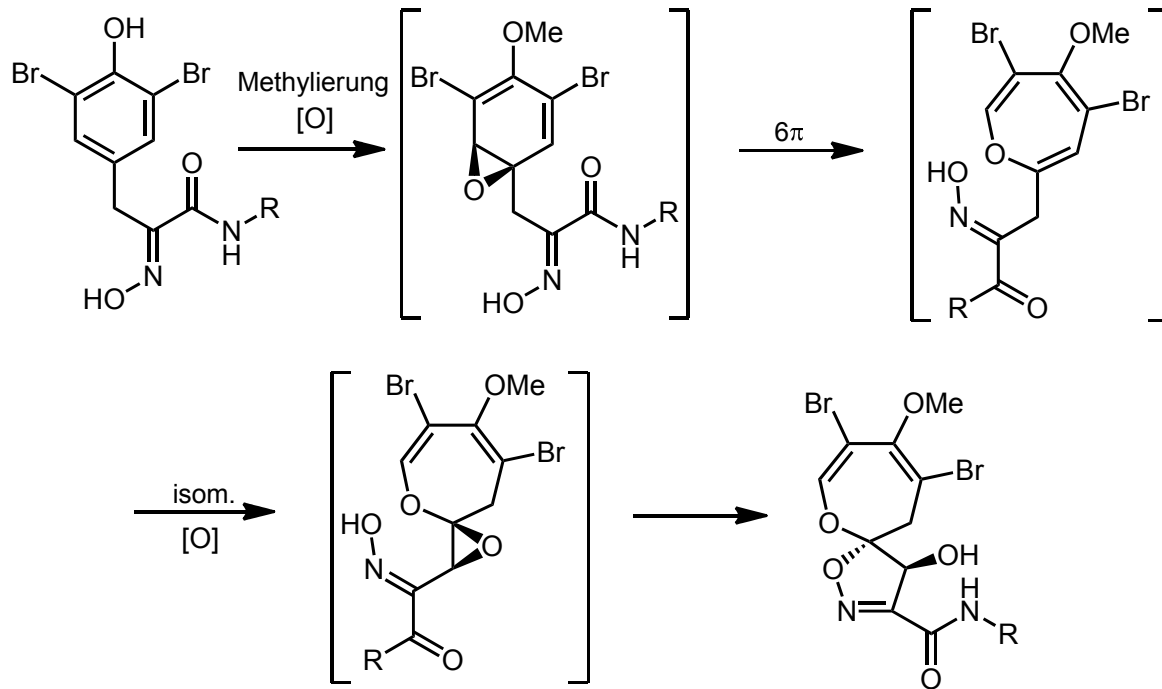
A. Elektrozyklische Reaktionen

6π:



Naturstoff Psammalydin A aus dem Meeresschwamm *Psammallysilla purpurea*

Scheuer, Clardy, *JACS* **1985**, 2916.

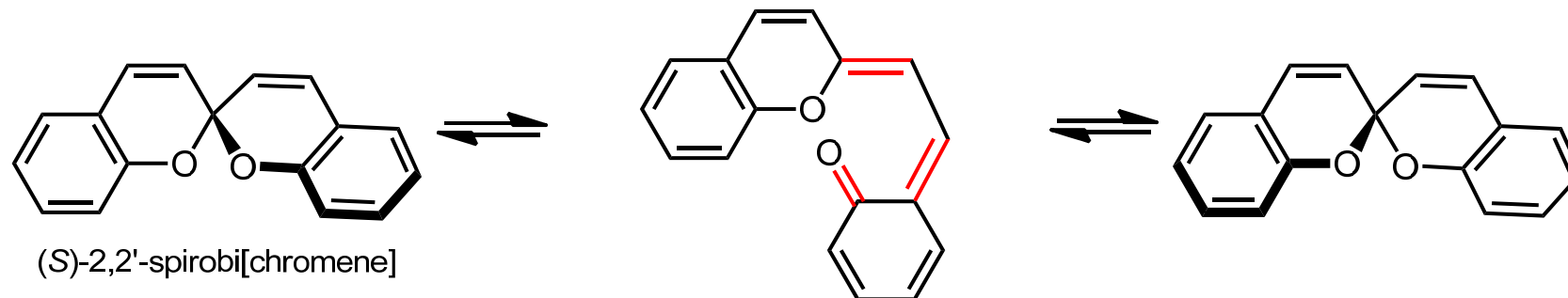


wahrsch.
Biosynthese aus dem Epoxid des Vorläufer-Oxims.

A. Elektrozyklische Reaktionen

6π : Epimerisierung durch elektrozyklische Reaktion

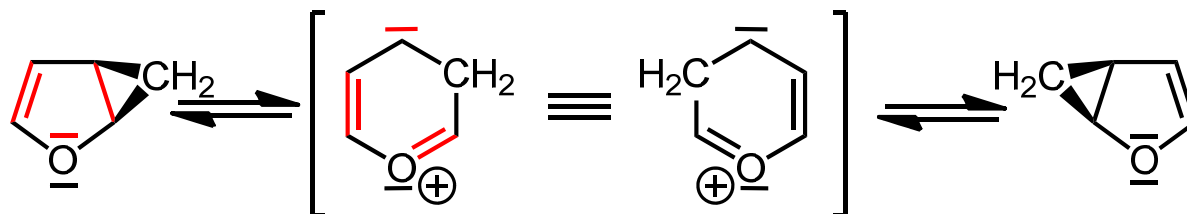
Thermische Epimerisierung von 2,2'-Spirobichromen in optischen Schaltern:



$\Delta G^\ddagger = 100 \text{ kJ/mol}$ (45 °C); 6π -therm. disrotat. Ringöffnung

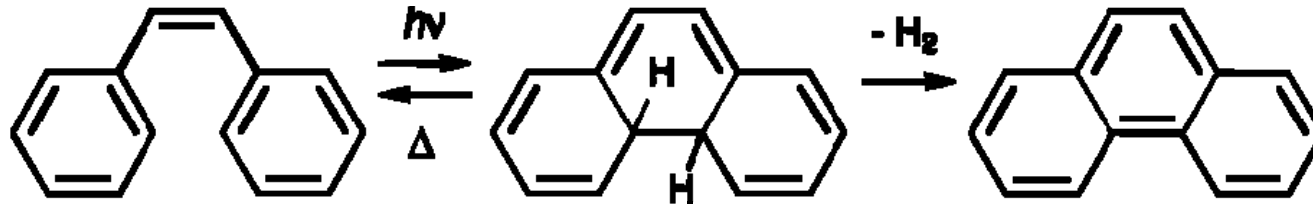
Enantiokonversion von Homofuran über ein Carbonyl-Ylid: 6π therm. disrotatorisch.

$\Delta G^\ddagger = 114 \text{ kJ/mol}$ (90 °C); *N*-Methoxycarbonylpyrrol: 100 kJ/mol (60 °C), Homothiophen: 78 kJ/mol (80 °C).

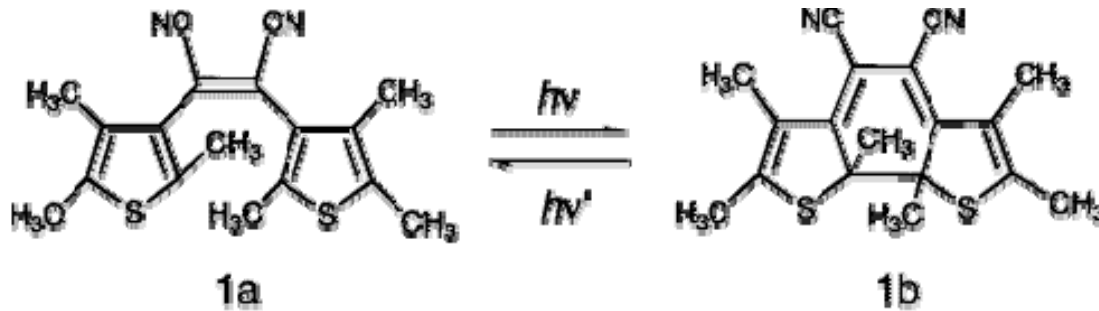


A. Elektrozyklische Reaktionen

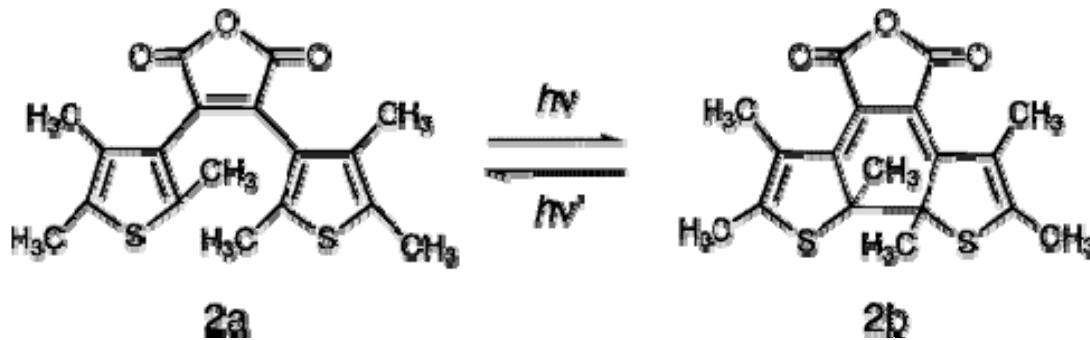
6 π pk: von Z-Stilben zu Dihydrophenanthren (welches in Anwesenheit von Sauerstoff zu Phenanthren oxidiert wird) und zurück (6 π td).



thermodyn. stabiler



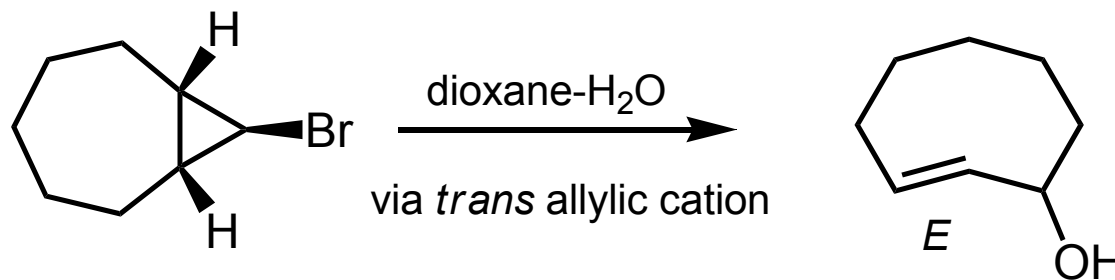
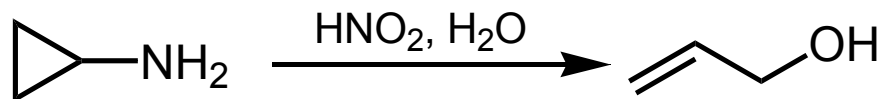
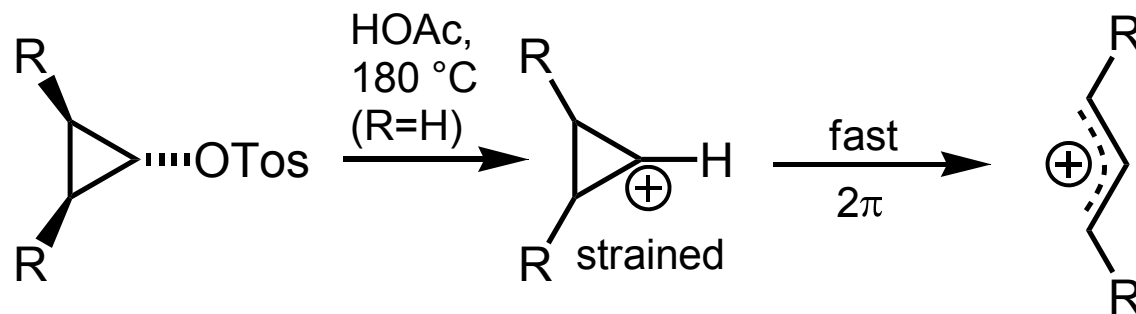
Photoschalter, da verschiedene Wellenlängen



H bzw. Me auf verschiedenen Seiten der Zyklisate;
aus: *Chem. Rev.* **2000**, 1685

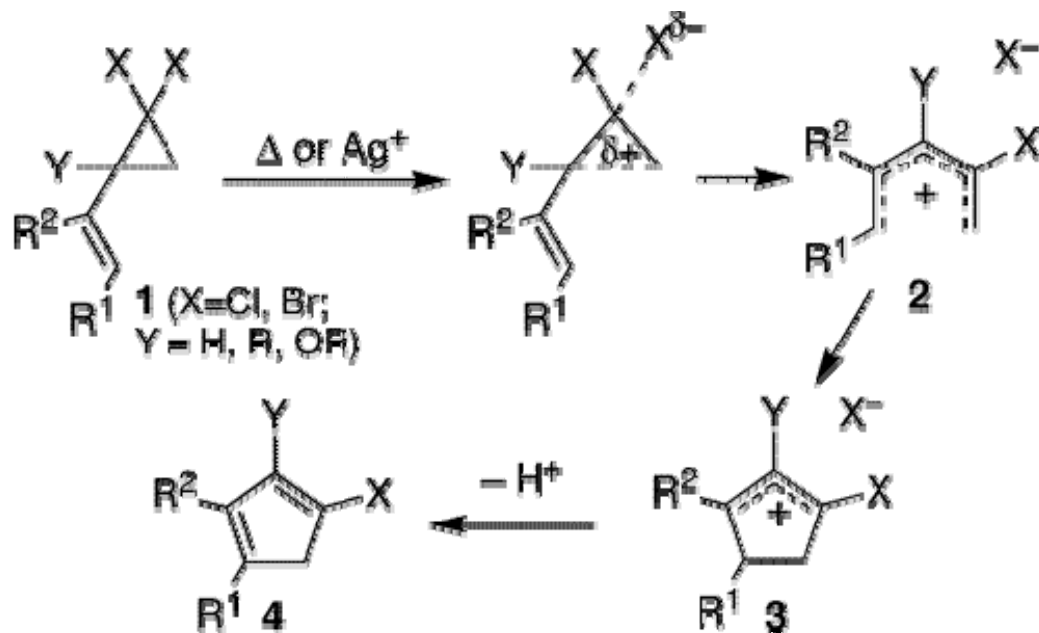
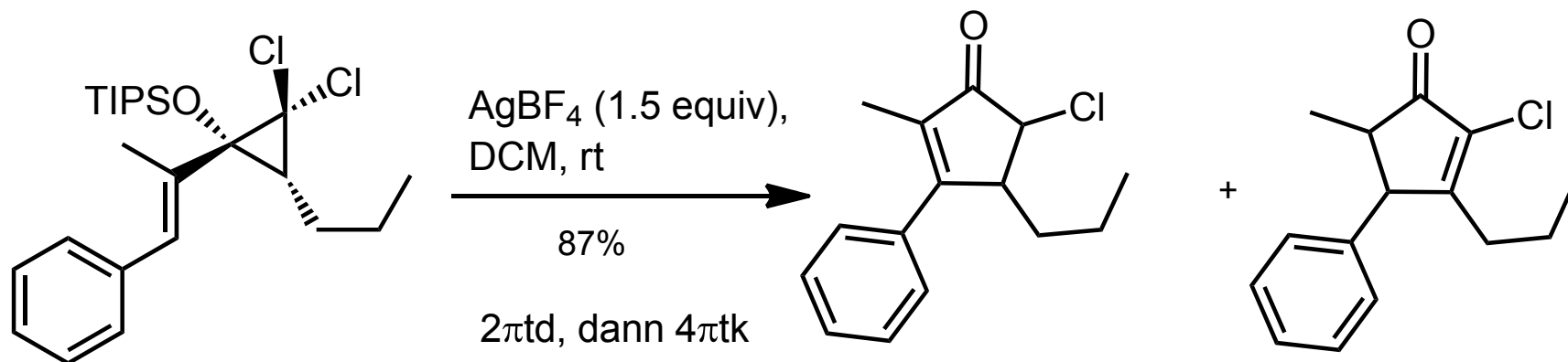
A. Elektrozyklische Reaktionen

2π:



A. Elektrozyklische Reaktionen

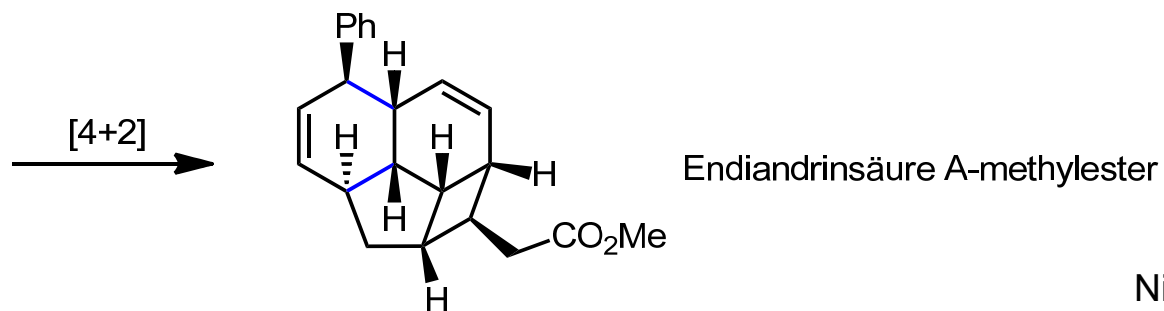
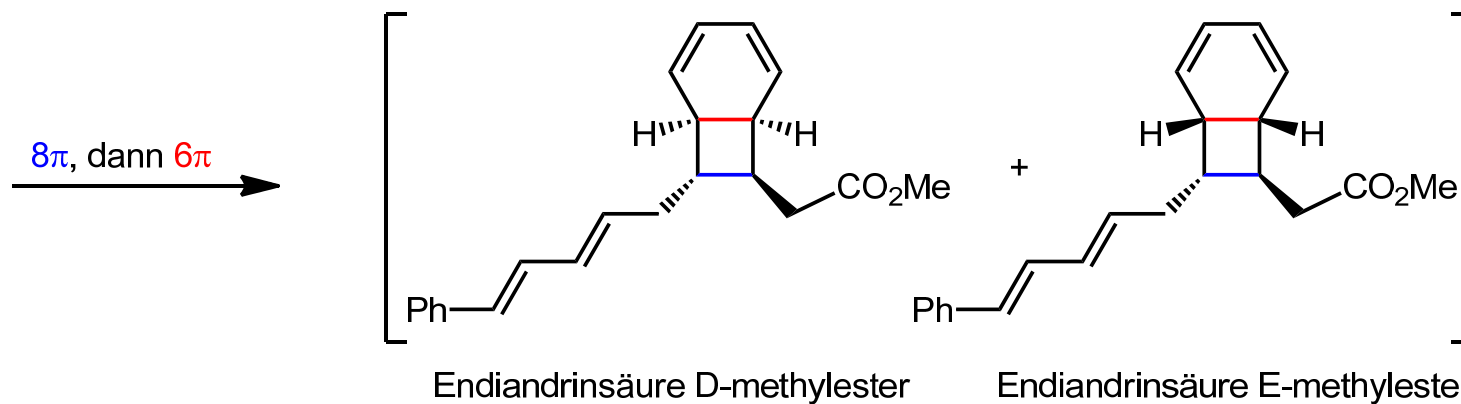
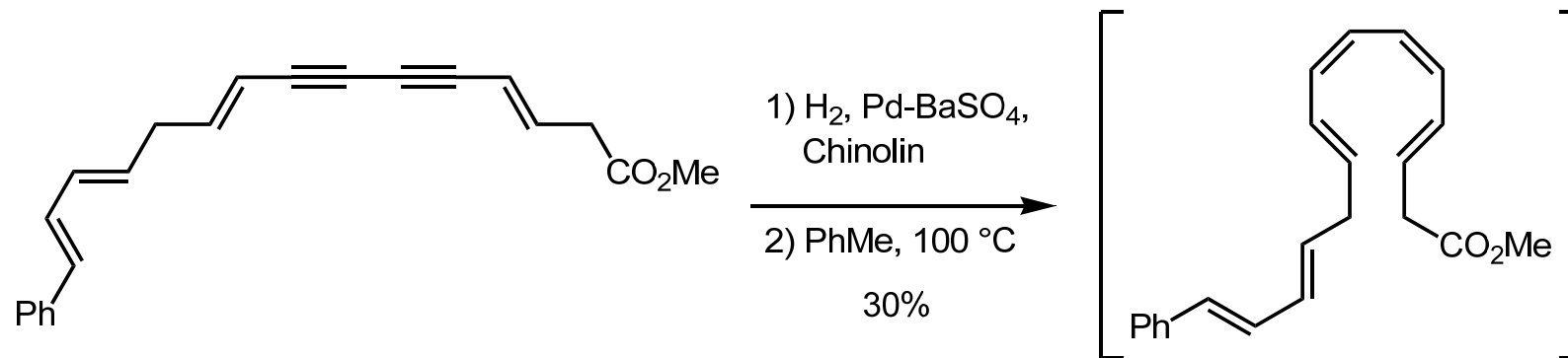
2π und 4π : Über das Allyl- zum Pentadienylkation, dann *Nazarov*-Zyklisierung:



T. N. Grant, F. G. West,
JACS **2006**, *128*,
 9348-9349

A. Elektrozyklische Reaktionen

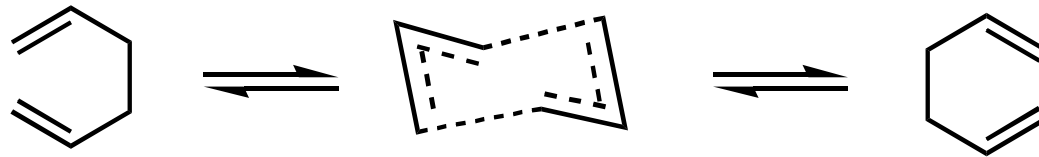
8 π und 6 π : Endiandrinsäuren aus den Blättern der australischen Pflanze *Endiandra introrsa*



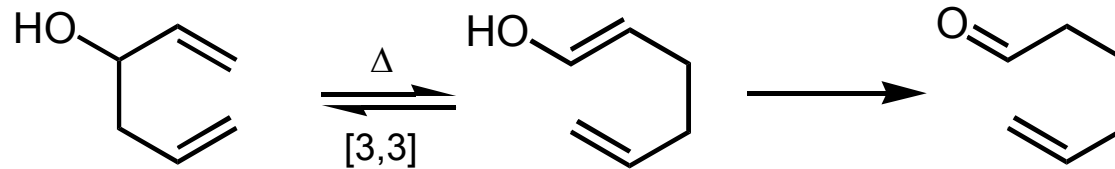
Nicolaou, *JACS* **1982**, *104*, 5560

B. Sigmatrope Umlagerungen

Cope-Umlagerung (nur C in den π -Systemen)

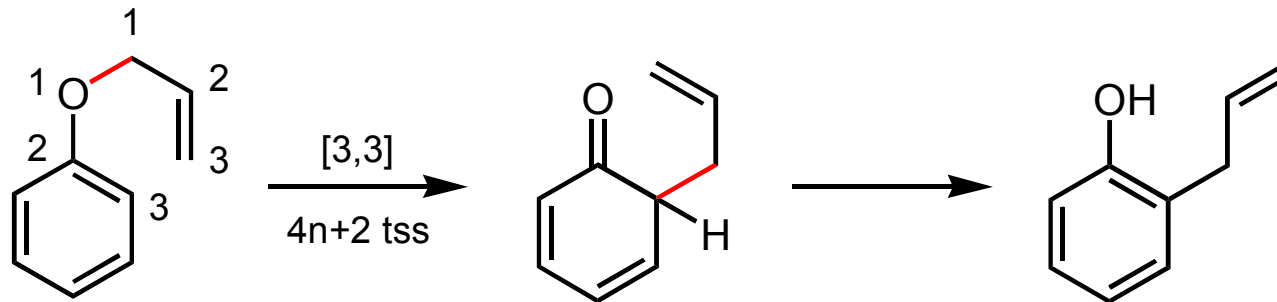


ΔH^\ddagger ca. 140 kJ/mol
Sessel-ÜZ

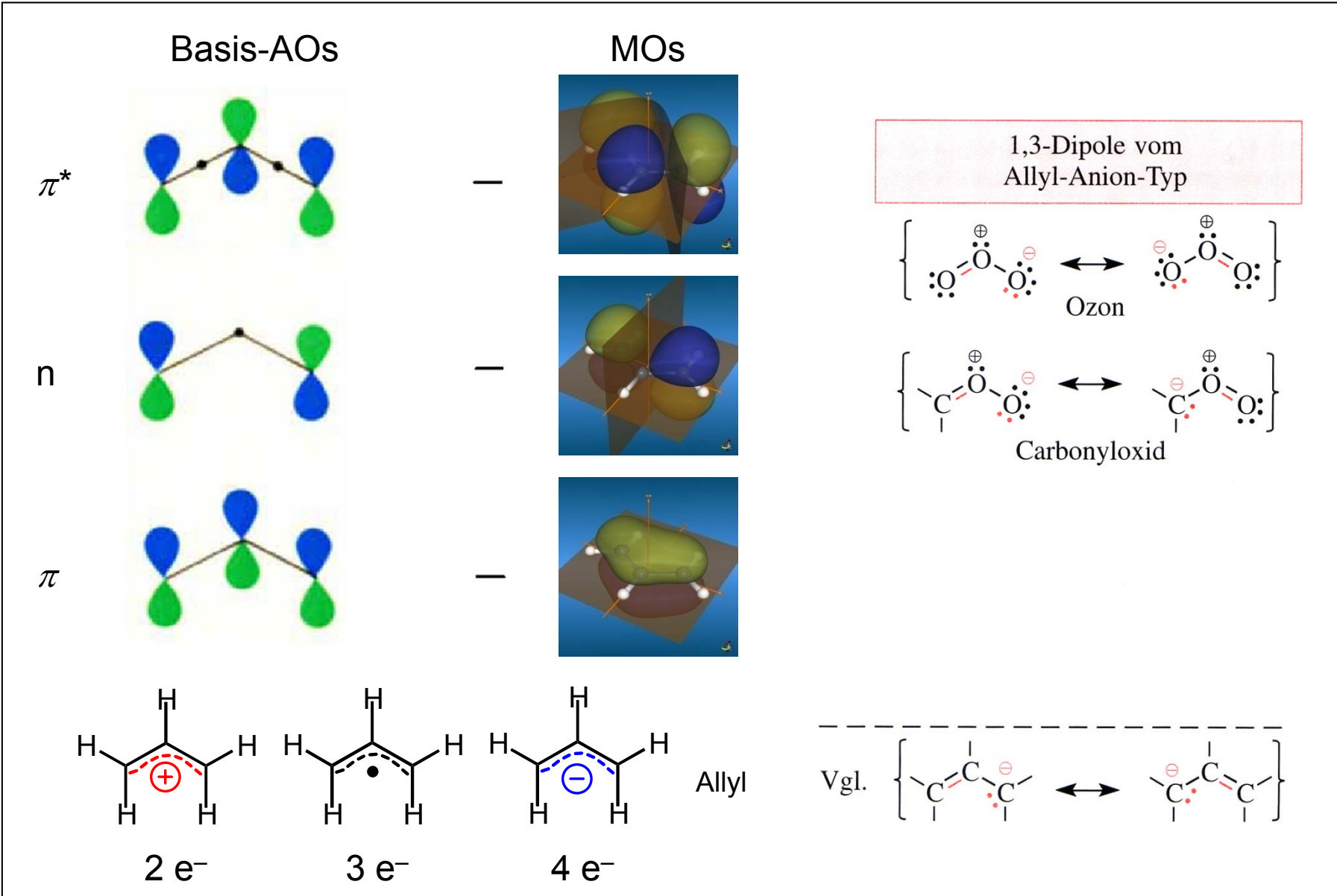


Oxy-Cope-Umlagerung:
Triebkraft zum Aldehyd;
Beschleunigung bei Zusatz von
KH, da stabileres Enolat
gebildet wird.

Claisen-Umlagerung (= Oxa-Cope-Umlagerung, 1912):



B. Sigmatrope Umlagerungen



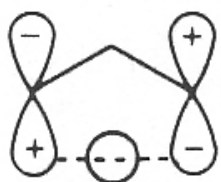
B. Sigmatrope Umlagerungen

[i,j]-Sigmatrope Umlagerung

ÜZ: Radikale beider Komponenten, z. B. H· und Allyl·

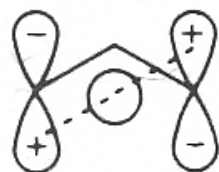
Wanderung einer σ -Bindung an die in den Abständen i, j befindlichen Termini allylständiger, konjugierter π -Systeme unter deren simultaner Verschiebung.

a) H-Verschiebung



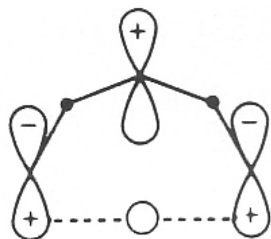
suprafacial

verboten



antarafacial

erlaubt



suprafacial

erlaubt

suprafacial: neue σ -Bindung entsteht auf derselben Seite des π -Systems;

antarafacial: sonst.

Einfachster Fall:

[1,3]-H-Verschiebung (Grenzorbitale 1s und Allyl ψ_2)

thermische Bed.:

suprafacial verboten, antarafacial erlaubt;

jedoch: antarafacial wg. Torsion energetisch ungünstig => unwahrscheinlich.

[1,5]-H-Verschiebung (H 1s und Pentadienyl ψ_3)

suprafacial erlaubt; sterisch möglich.

analog: [1,7]-H-Verschiebung (H 1s und Heptatrienyl

ψ_4): antarafacial erlaubt; sterisch möglich

B. Sigmatrope Umlagerungen

Woodward-Hoffmann-Regeln für sigmatrope Umlagerungen (nur thermischer Fall):

Selection rules for sigmatropic shifts of order $[i, j]$

A. Order $[1, j]$				
$1 + j$	supra/retention	supra/inversion	antara/retention	antara/inversion
$4n$	forbidden	allowed	allowed	forbidden
$4n + 2$	allowed	forbidden	forbidden	allowed
B. Order $[i, j]$				
$i + j$	supra/supra	supra/antara	antara/antara	
$4n$	forbidden	allowed	forbidden	
$4n + 2$	allowed	forbidden	allowed	

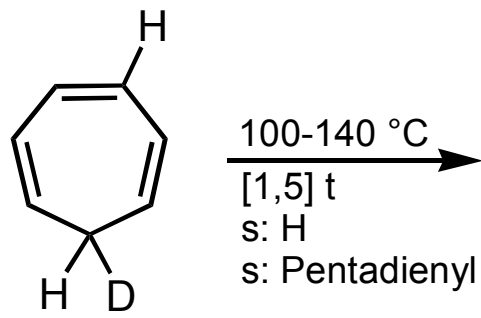
"Verschiebung" der Regeln für den photochemischen Fall.

Elektrozyklische Reaktionen: $4n+2$
Sigmatrope Umlagerungen: $4n+2$
Cycloadditionen: $4n+2$

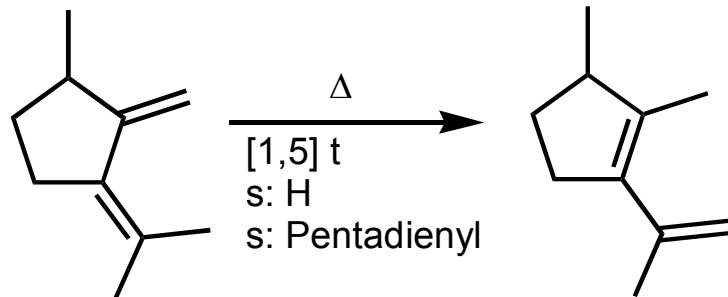
B. Sigmatrope Umlagerungen

Immer suprafacial bzgl. H

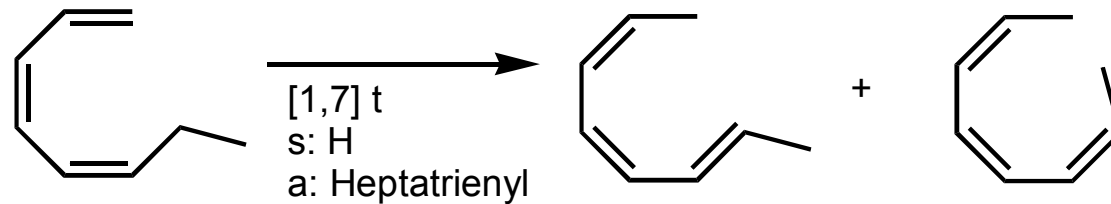
4n-tas



[1,5]-H-Verschiebung:
(4n+2)-tss, suprafacial am π -System



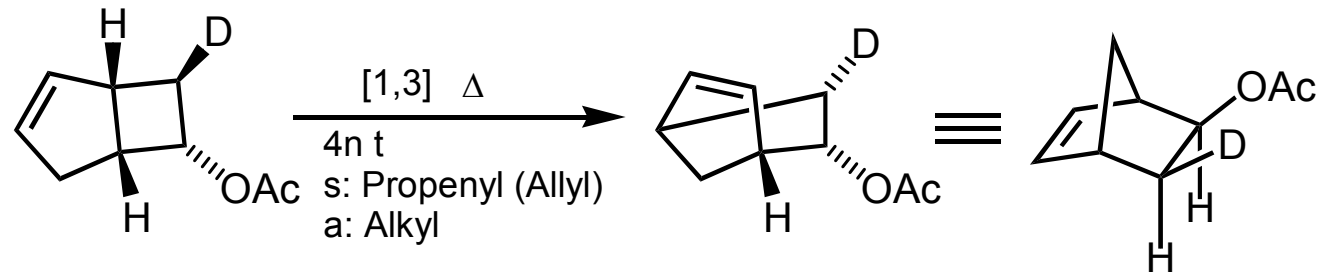
allgemein: ΔG^\ddagger ca. 150 kJ/mol, also T ca. 170 °C
(ΔG^\ddagger [J/mol] \approx 340 · T [K]; sehr vereinfachte Eyring-Gleichung)



[1,7]-H-Verschiebung
 ΔG^\ddagger ca. 85 kJ/mol

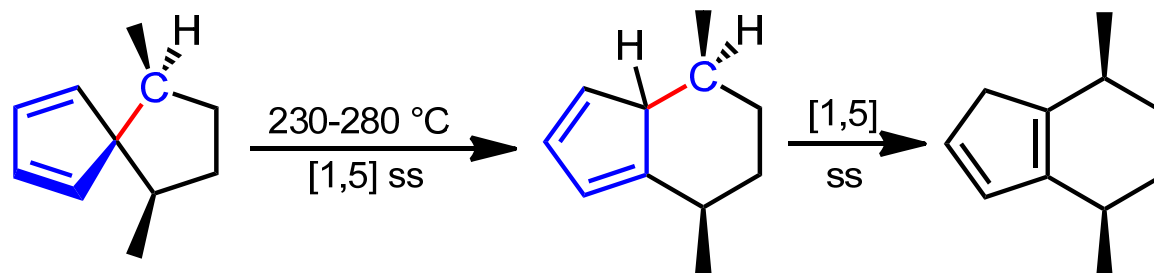
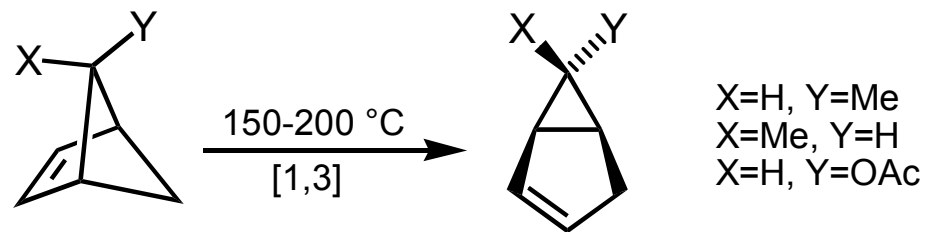
B. Sigmatrope Umlagerungen

Alkyl-Umlagerungen: Stereochemie auf beiden Seiten beachten!



4ntas

Inversion am wandernden C, suprafacial am π -System



$(4n+2)tss$

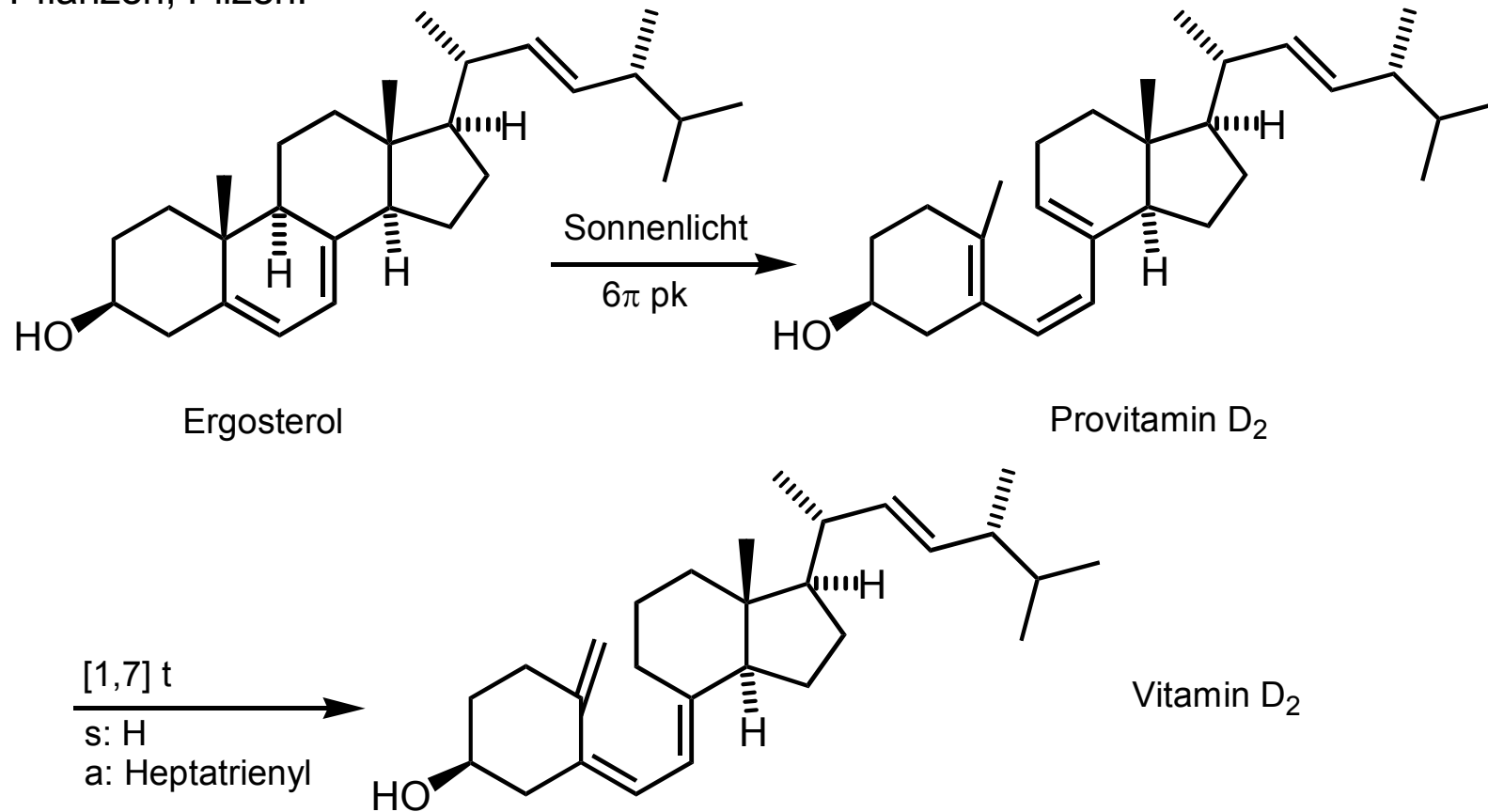
Retention am wandernden C

B. Sigmatrope Umlagerungen

Immer suprafacial bzgl. H

4n-tas

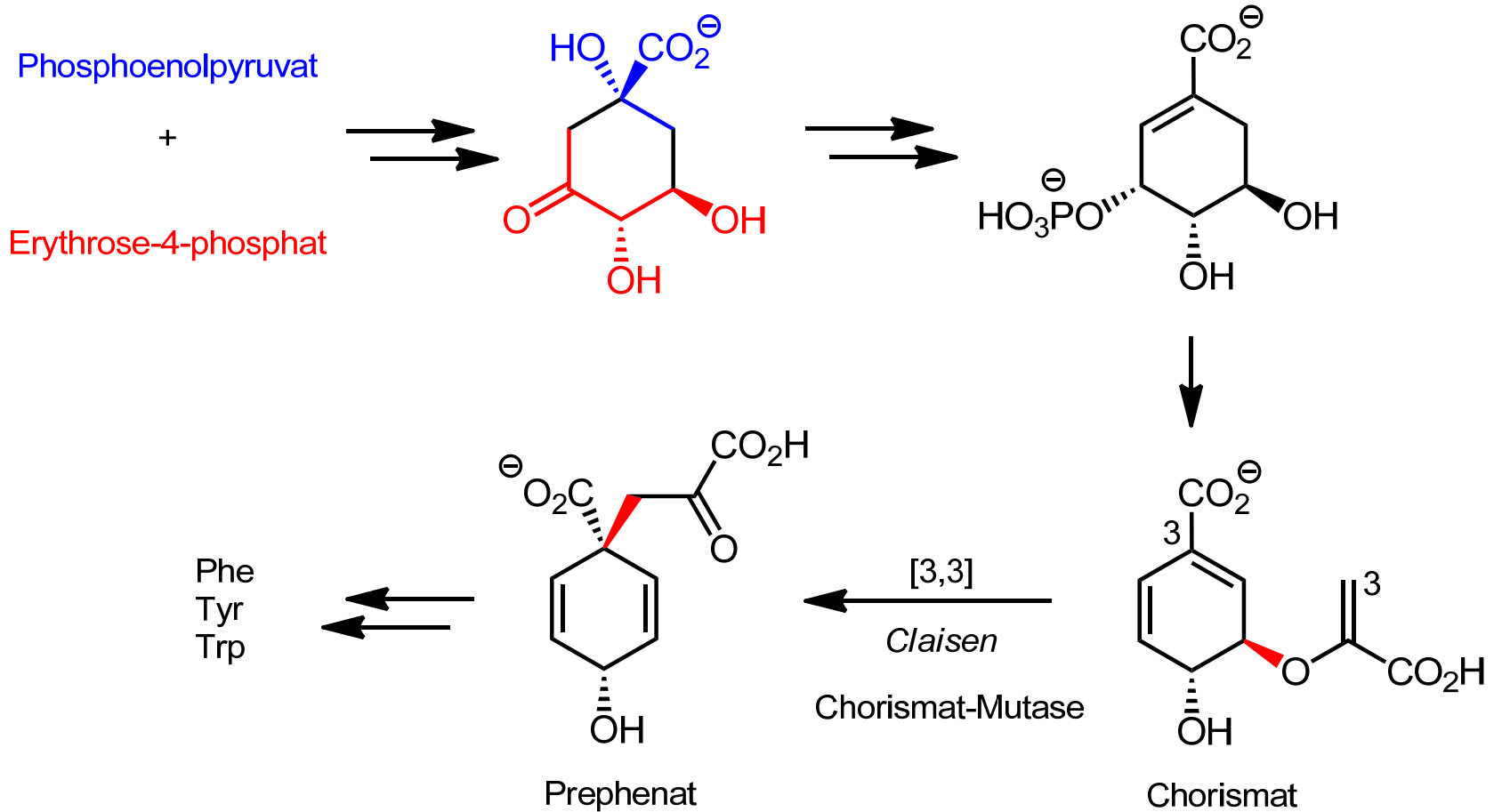
In Pflanzen, Pilzen:



Was entsteht, wenn man von Dehydrocholesterol ausgeht?

B. Sigmatrope Umlagerungen

Biosynthese aromatischer Aminosäuren: sigmatrope Umlagerung



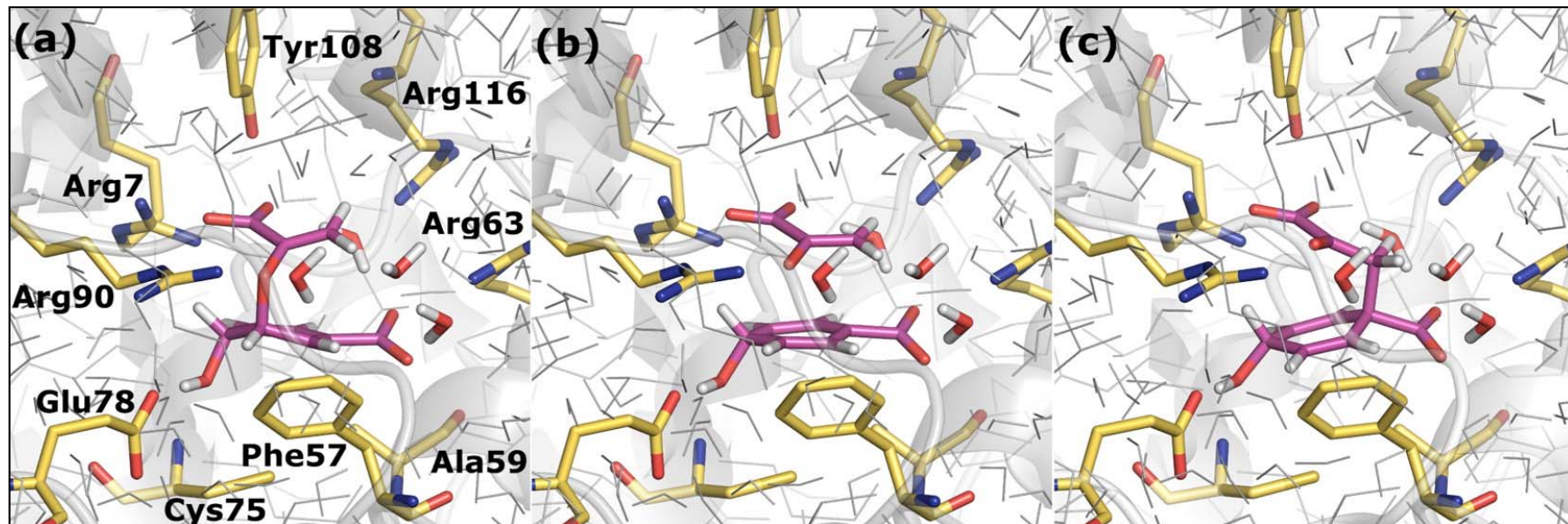
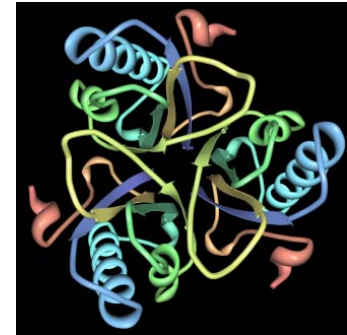
B. Sigmatrope Umlagerungen

Sigmatrope Umlagerung von Chorismat zur Prephenat im aktiven Zentrum der Chorismat-Mutase (*Bacillus subtilis*)

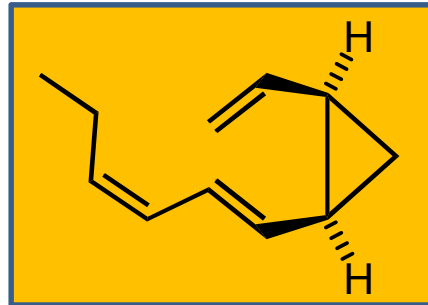
Energiebarriere in Wasser ohne Enzym 87 kJ/mol, mit Enzym 54 kJ/mol

Erniedrigung der Energiebarriere um ca. 33 kJ/mol!

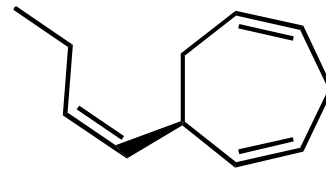
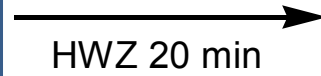
Reaktion ca. 600000-fach schneller als ohne Enzym (calculate yourself!).



B. Sigmatrope Umlagerungen



aktives Pheromon

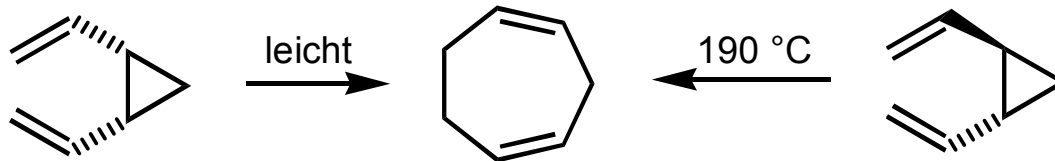


Inaktiviertes Pheromon
Ectocarpen aus Braunalgen
(z. B. *Ectocarpus*)

Boland et al.,
Angew. Chem. 1995



"Geklammerte" Cope-Umlagerungen: sehr schnell, wenn relative Konfiguration passend.



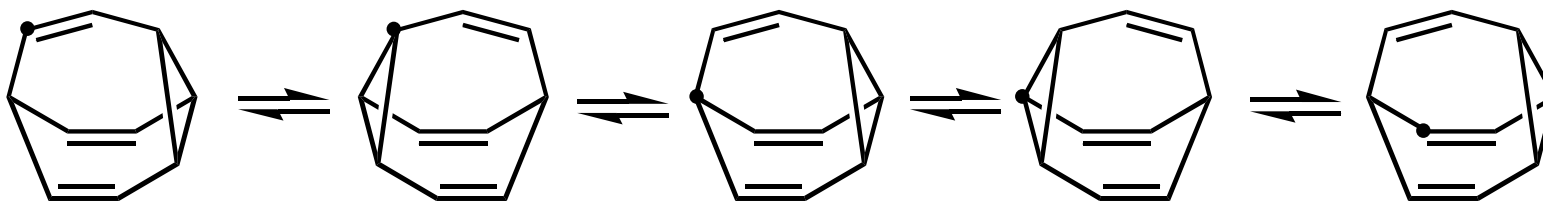
nicht konzertiert; ÜZ einer [3,3]-s. Uml. käme einem ungünstigen *trans*-[4.1.0]-Bizyklus nahe.

B. Sigmatrope Umlagerungen

"Geklammerte" *Cope*-Umlagerungen: sehr schnell

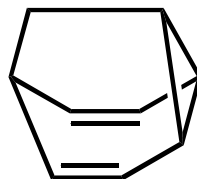
Bullvalen (Vorhersage W. v. E. Doering, Synthese G. Schröder, 1963, Schmp. 96 °C):
bei 100 °C ein einziges ¹H-NMR-Signal bei 4.2 ppm!

10!/3 Anordnungsmöglichkeiten ("Automere")



ΔH^\ddagger ca. 60 kJ/mol

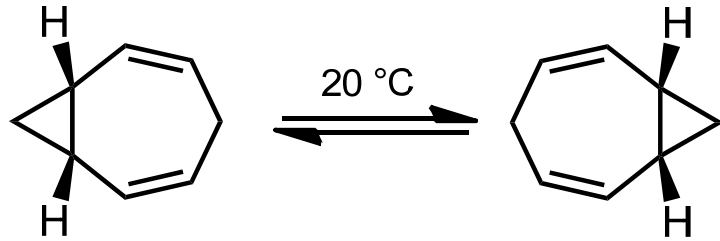
noch niedrigere Barriere:
Semibullvalen



ΔG^\ddagger ca. 23 kJ/mol (-143 °C)

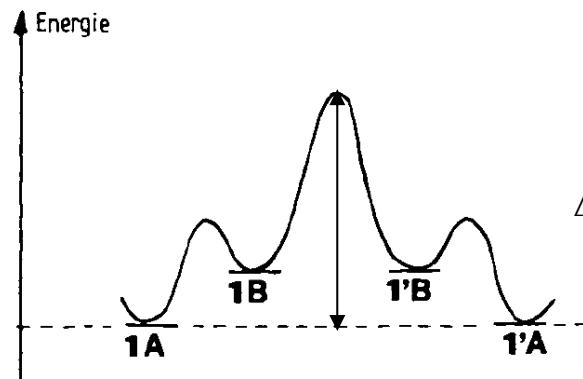
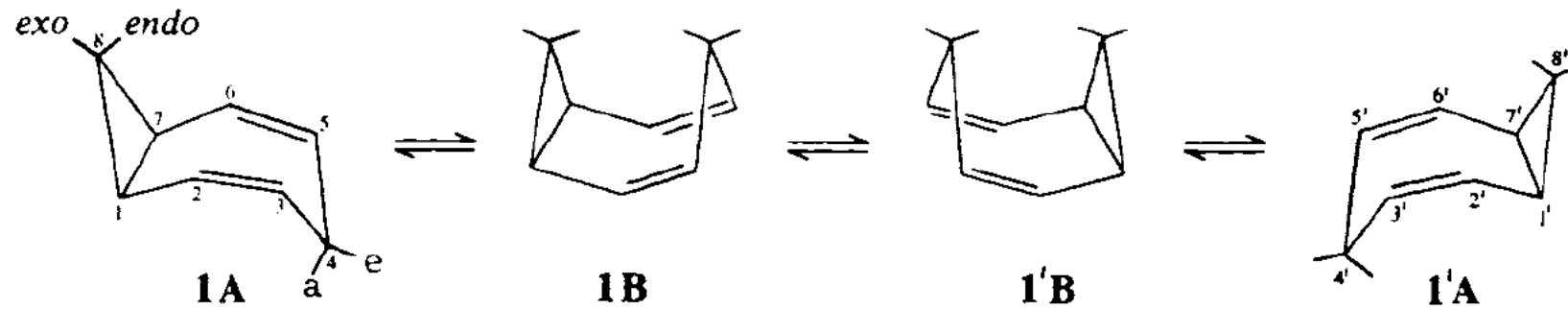
B. Sigmatrope Umlagerungen

"Geklammerte" Cope-Umlagerungen: sehr schnell



2,5-Homotropiliden-Umlagerung
(W. v. E. Doering, 1964)

Konformationswechsel geht voraus:

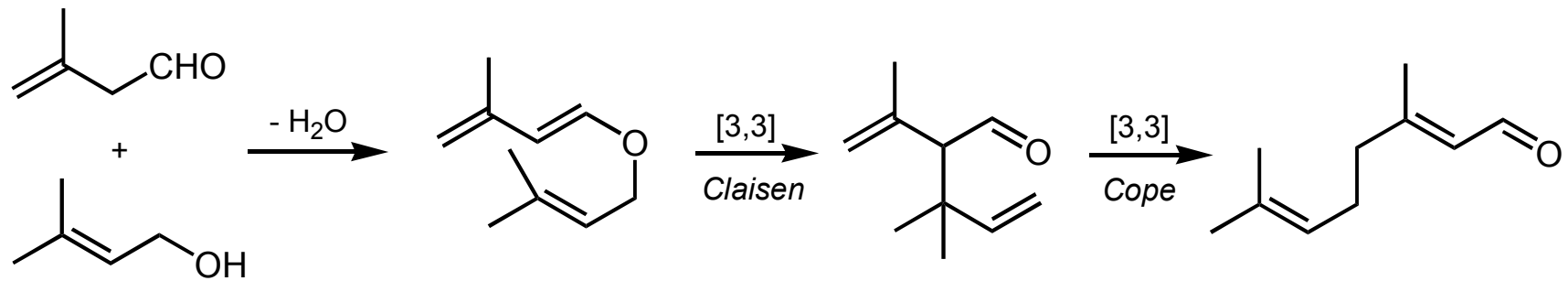


ΔH^\ddagger ca. 55 kJ/mol (Homotropiliden)

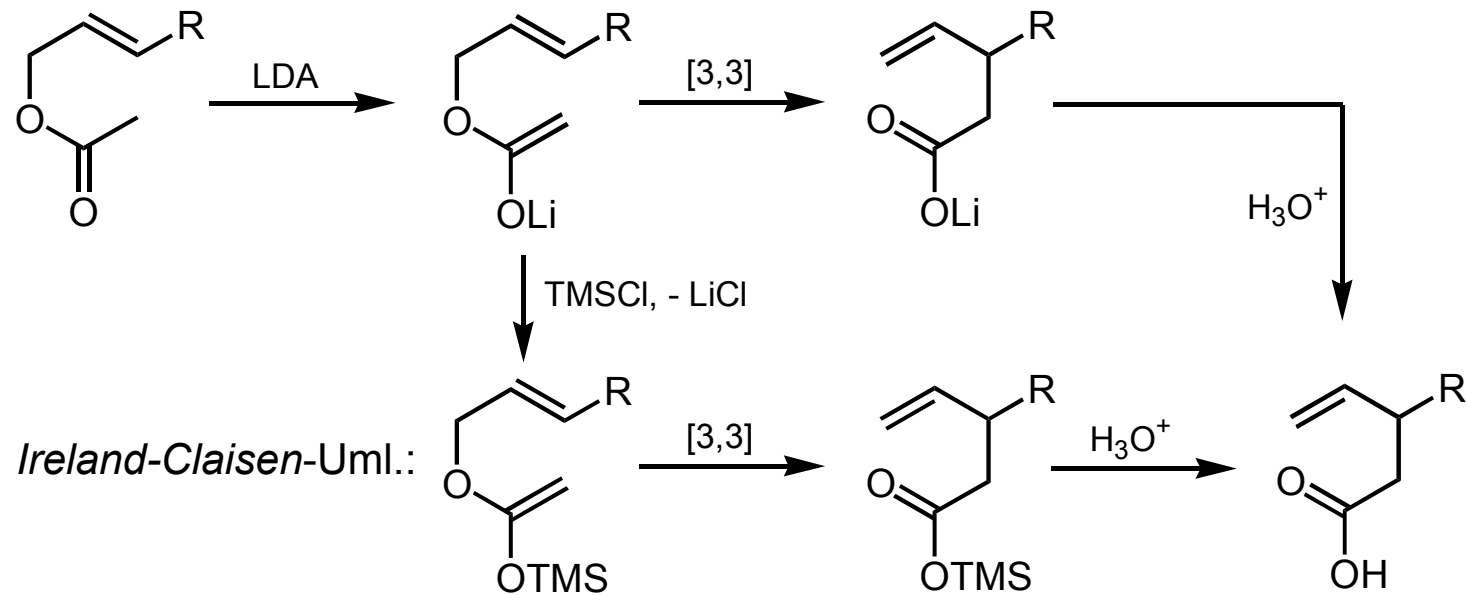
aus: Maas, Kettinger, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 575

B. Sigmatrope Umlagerungen

Industrielle Synthese von Citral (BASF):

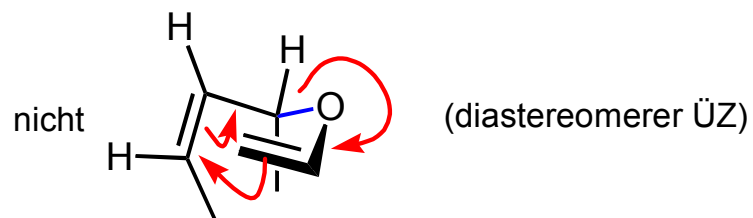
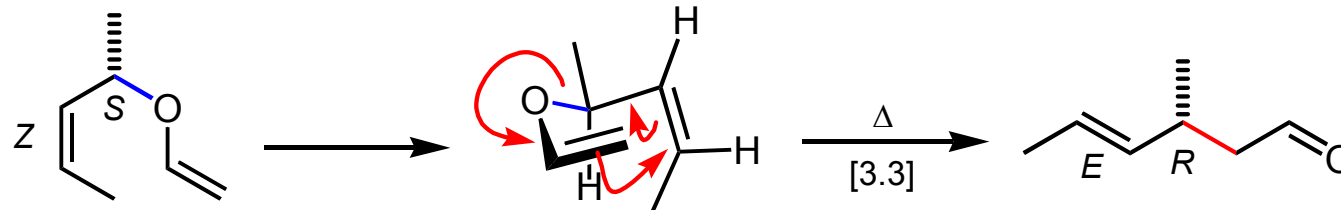
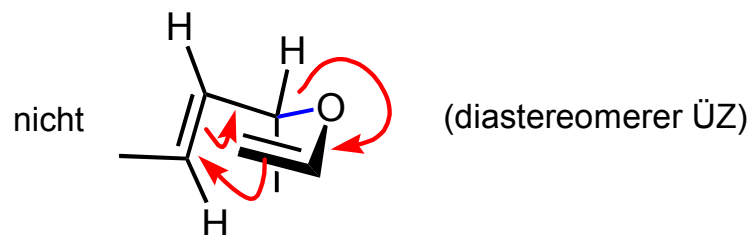
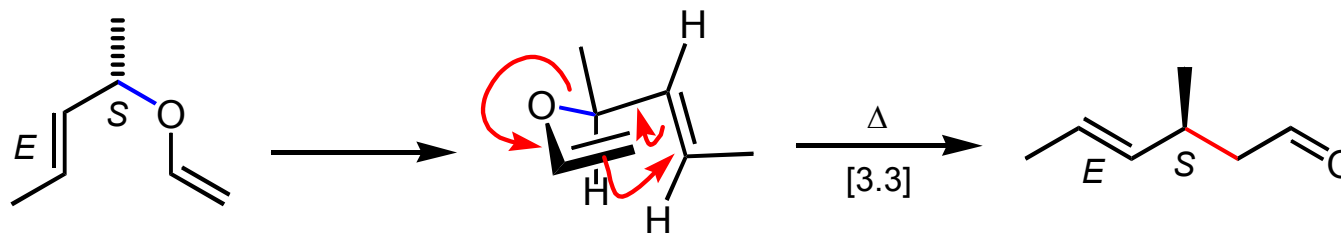


Li-Enolate und Silylketenacetale: erleichterte *Claisen*-Umlagerung (ca. 10^6 -fach schneller)



B. Sigmatrope Umlagerungen

Claisen-Umlagerungen: hoch stereospezifisch, z. B.

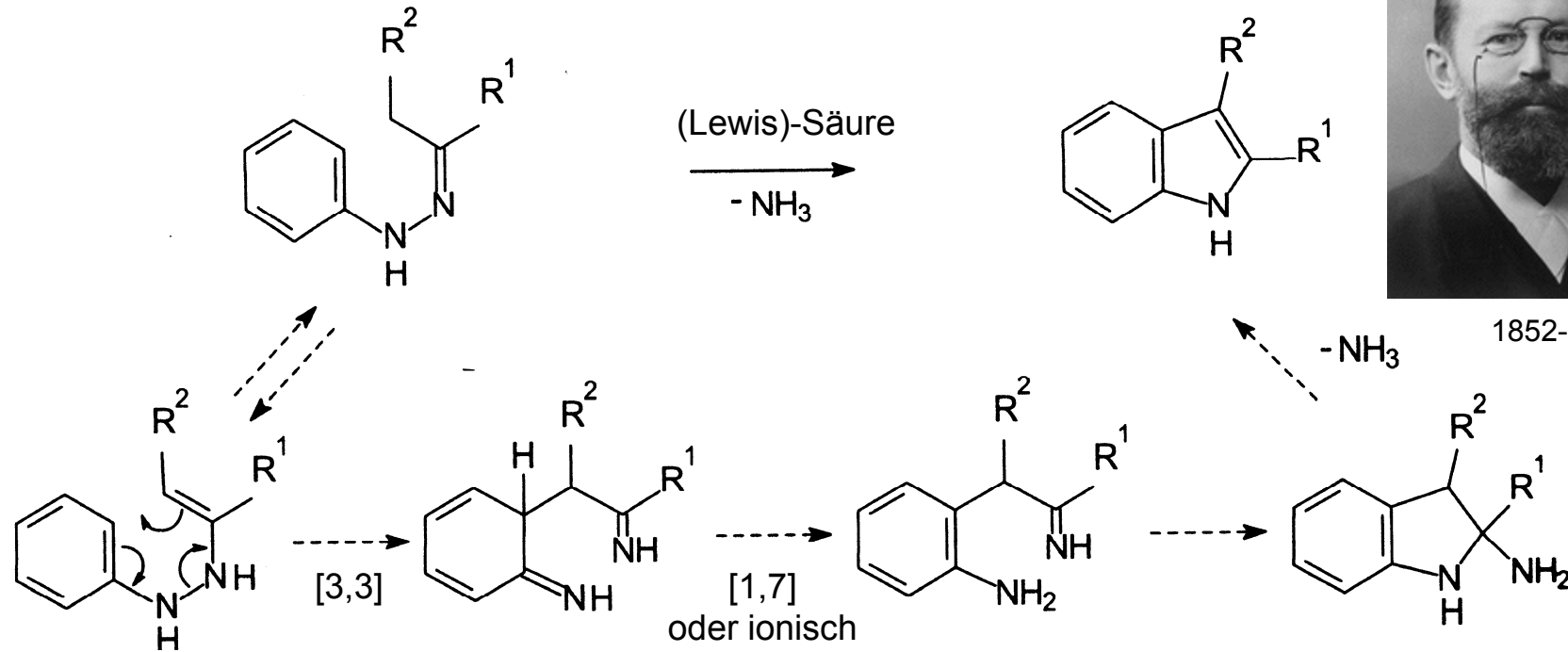


B. Sigmatrope Umlagerungen

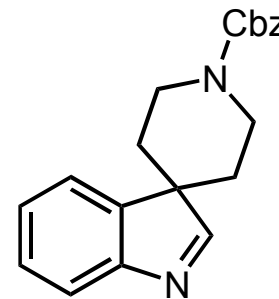
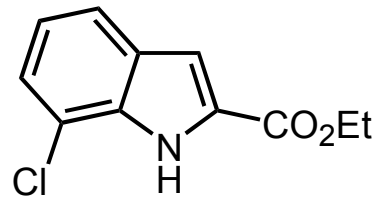
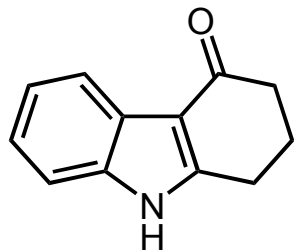
Fischer-Indolsynthese (Emil Fischer, 1883/4; Nobelpreis 1902)



1852-1919

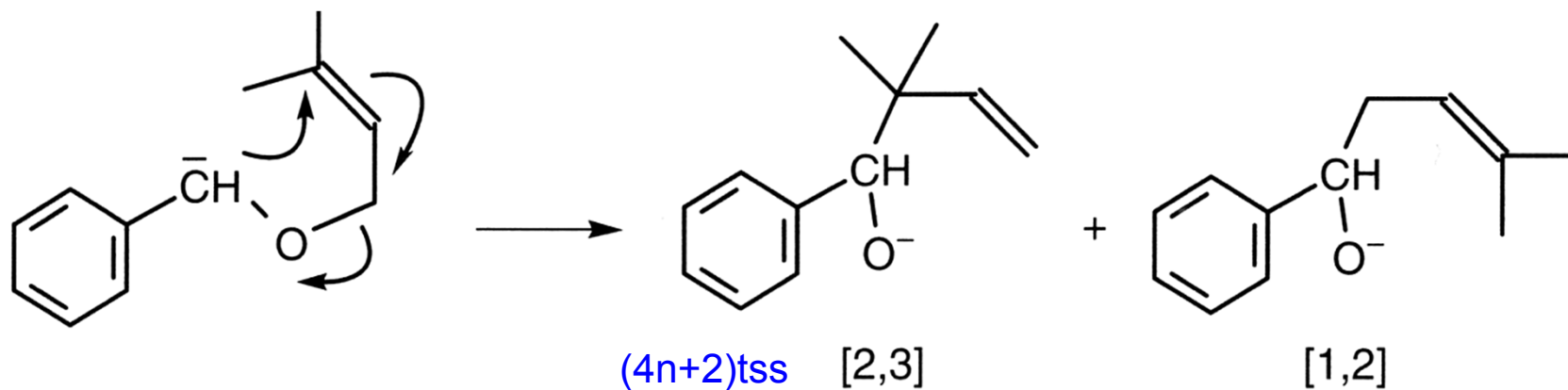


Übungsbeispiele:



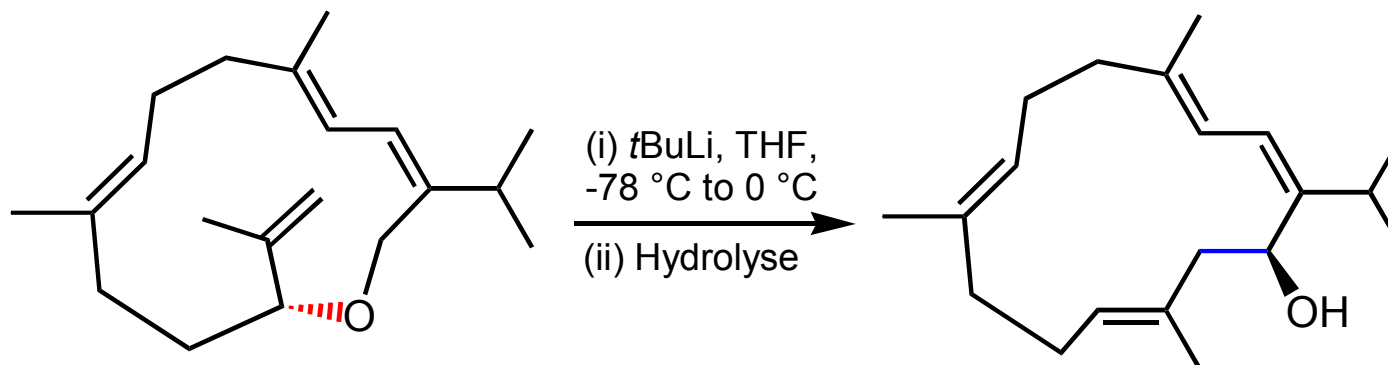
B. Sigmatrope Umlagerungen

Wittig-[2,3]-Umlagerung von Allyloxycarbanionen



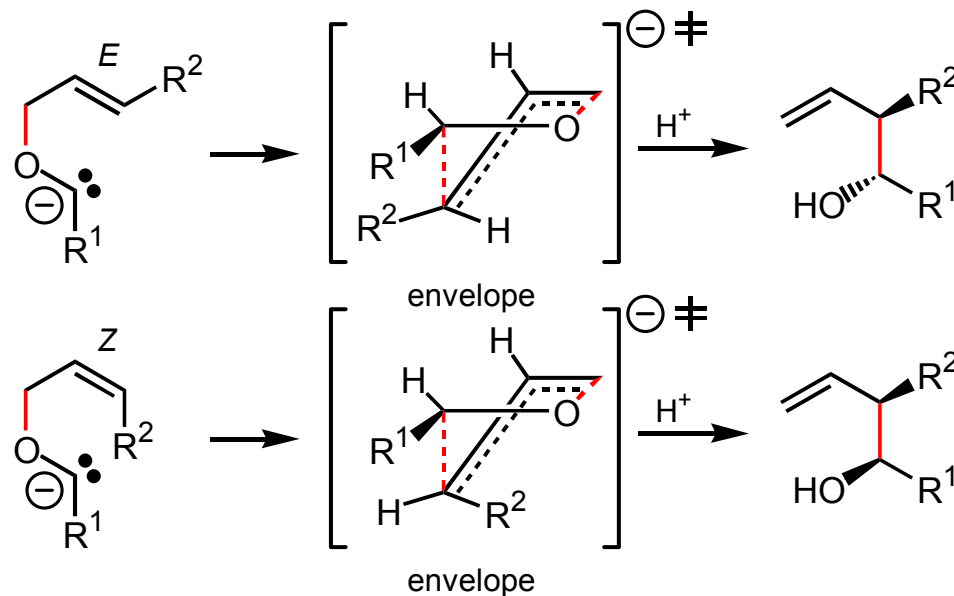
Triebkraft: Oxyanion stabiler als Carbanion (jedoch: C-O- stabiler als C-C-Bindung).

z. B.:

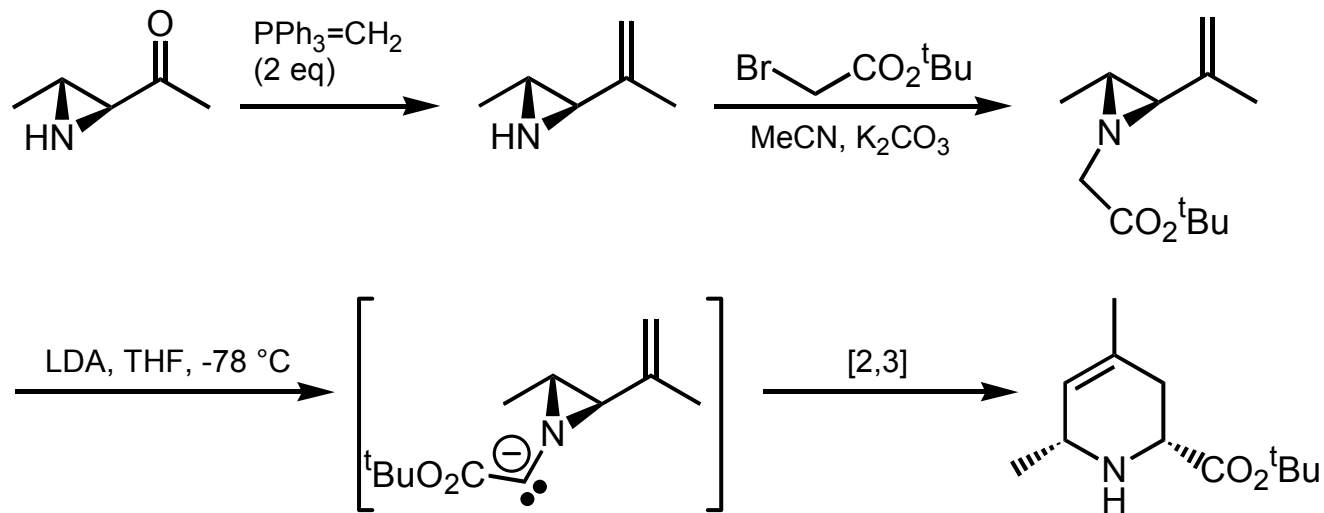


B. Sigmatrope Umlagerungen

Wittig-[2,3]-Umlagerung:
stereospezifisch



aza-Wittig-
[2,3]-Umlagerung:

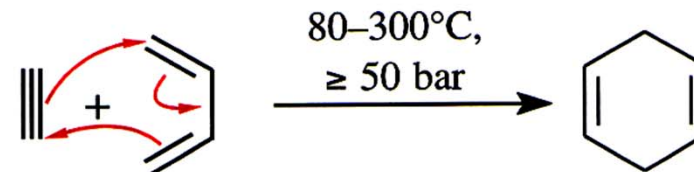
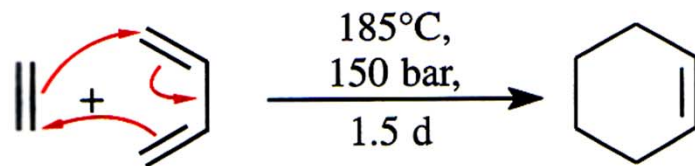


C. Cycloadditionen

Nomenklatur (IUPAC):

In einer [i+j]-CA reagieren 2 π -Systeme mit i, j Elektronen zu einem Ring unter Ausbildung von 2 neuen σ -Bindungen (und Verlust von 2 π -Bindungen).

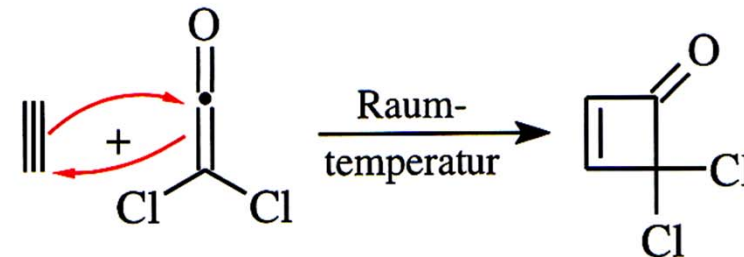
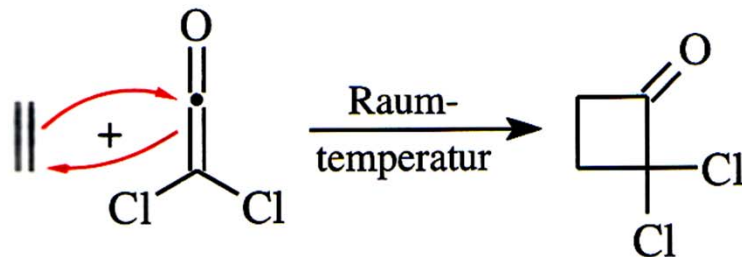
[4+2]: (Hetero)-*Diels-Alder-Reaktion*



[2+2]: thermisch nicht erlaubt bei nicht-kumulierten Alkenen



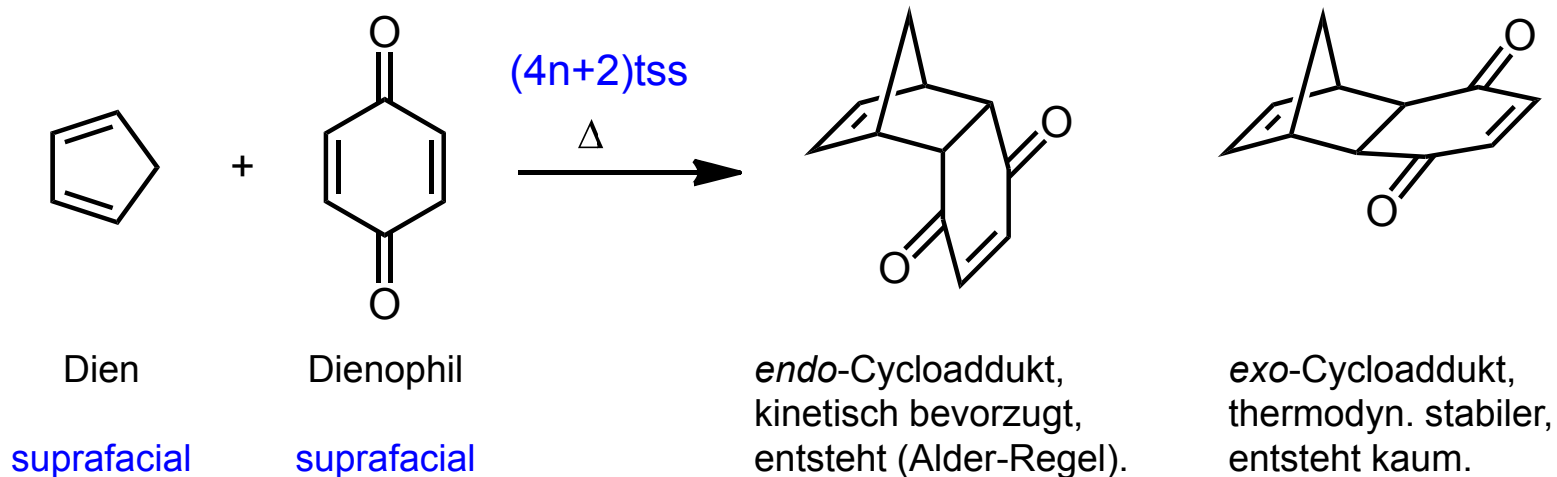
[2+2]: thermisch bei Ketenen und Analoga



1,3-dipolare Cycloaddition (nicht gezeigt, s. u.): [4+2]

C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

[4+2]-Cycloaddition (*Diels-Alder-Reaktion*, 1928): Diastereoselektivität



Als Folge der Stabilisierung d. *endo*-ÜZ durch Orbital-WW entsteht bevorzugt das *endo*-Produkt.



Otto Diels (1876-1954)

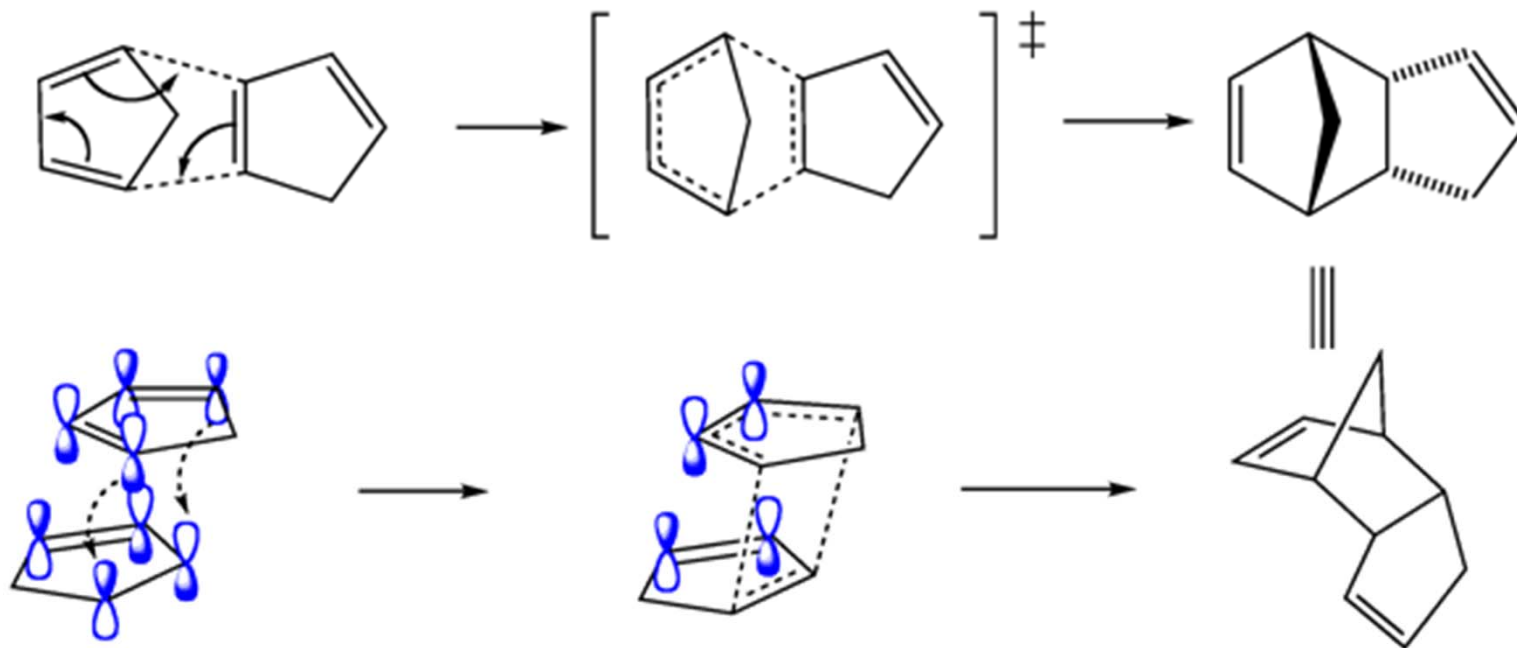


Kurt Alder (1902-1958)

Nobelpreis für Chemie 1950

C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

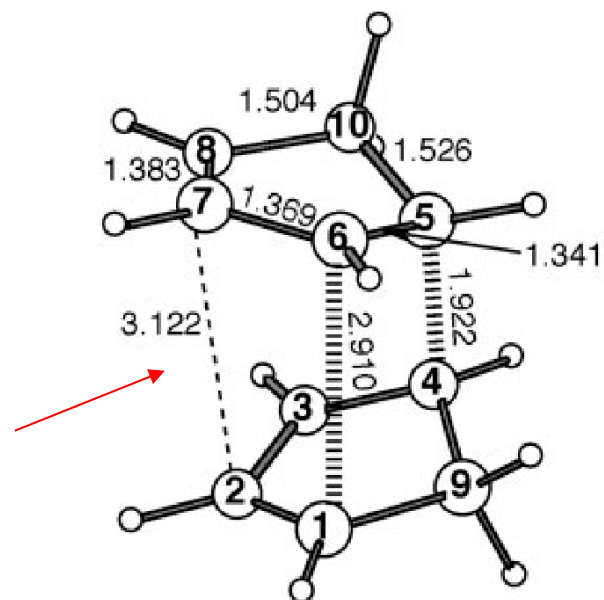
Diastereoselektivität der Dimerisierung von Cyclopentadien:



Als Folge der Stabilisierung d. aromatischen *endo*-ÜZ durch sekundäre Orbital-WW entsteht bevorzugt das *endo*-Produkt (Alder-Regel; hier *endo*-ÜZ 14.2 kJ/mol günstiger).

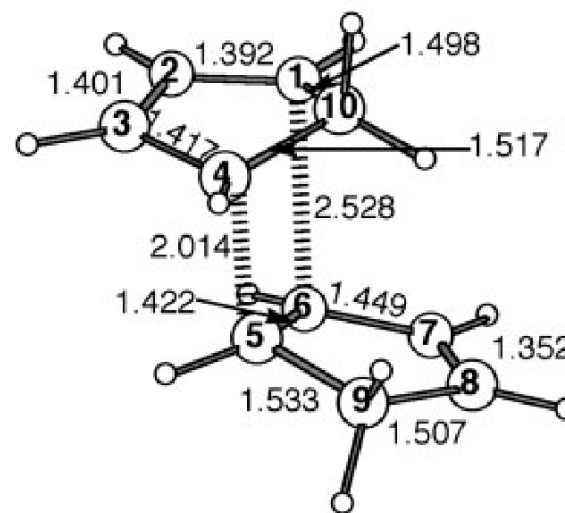
C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

endo- und *exo*-ÜZ bei der Dimerisierung von Cyclopentadien:



TS(CPD₂)_{endo} (C₂)

um 14.2 kJ/mol
stabiler als:

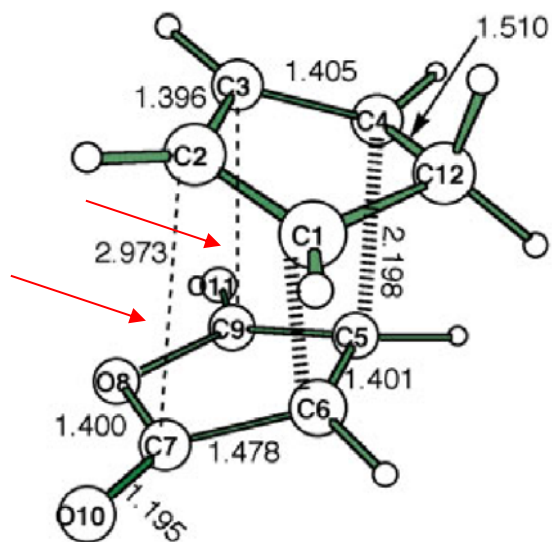


TS(CPD₂)_{exo} (C₁)

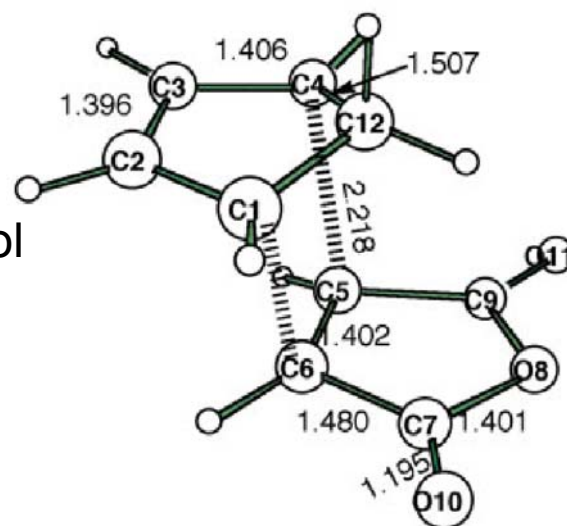
Als Folge der Stabilisierung d. *endo*-ÜZ durch **sekundäre Orbital-WW** entsteht bevorzugt das *endo*-Produkt.

C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

endo- und *exo*-ÜZ bei der Reaktion von Cyclopentadien mit Maleinsäureanhydrid:



TS(CPD malanhyd)_{endo} (C_s)



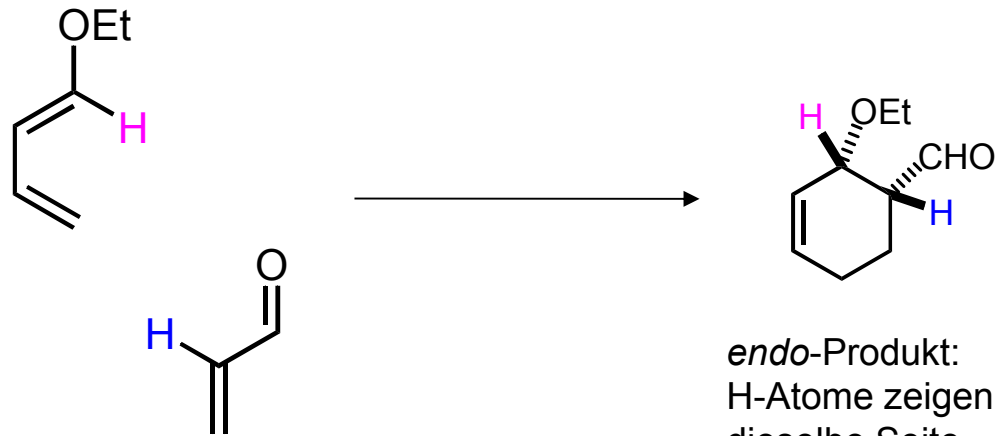
TS(CPD malanhyd)_{exo} (C_s)

um 5.4 kJ/mol
stabiler als:

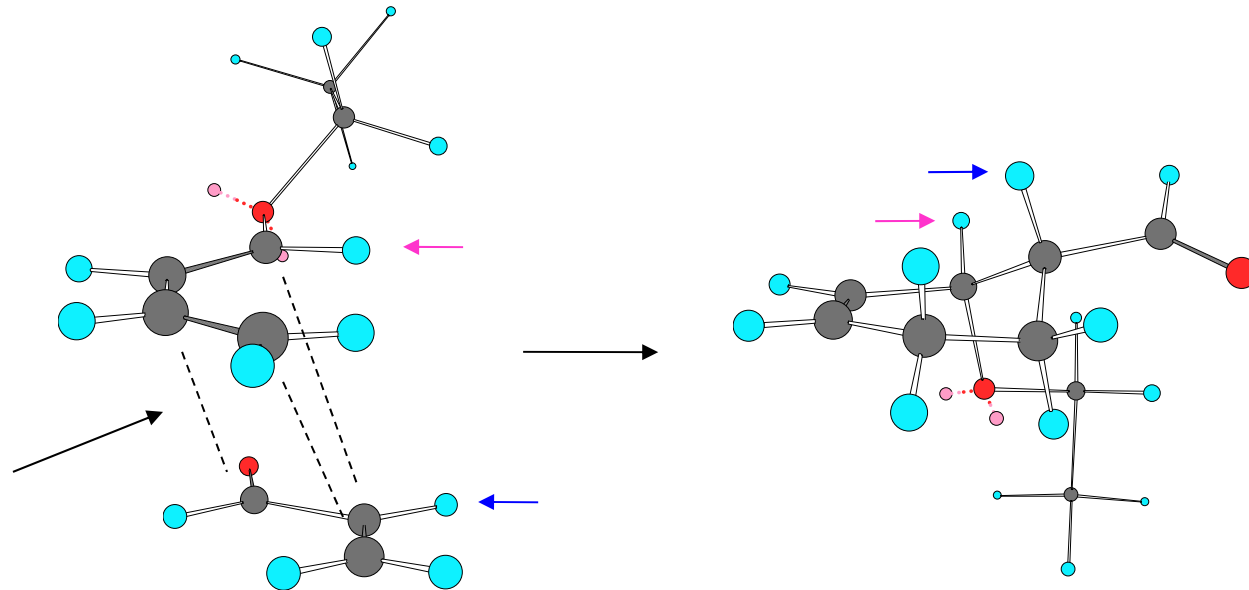
Als Folge der Stabilisierung d. *endo*-ÜZ durch **sekundäre Orbital-WW** entsteht bevorzugt das *endo*-Produkt.

C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

Diels-Alder-Reaktionen:
endo-selektiv



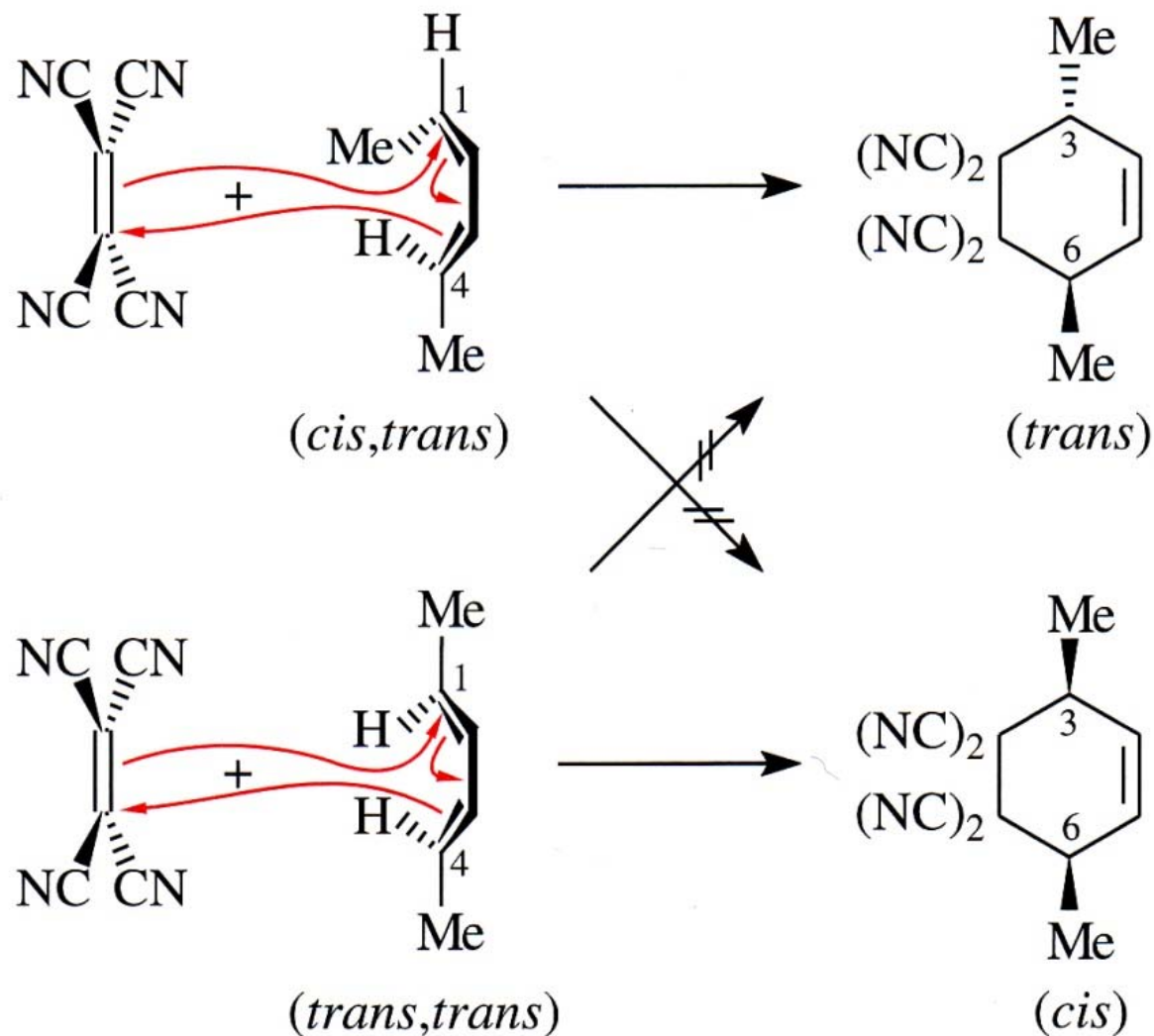
endo-Produkt:
H-Atome zeigen auf dieselbe Seite



Ursache:
sekundäre MO-WW

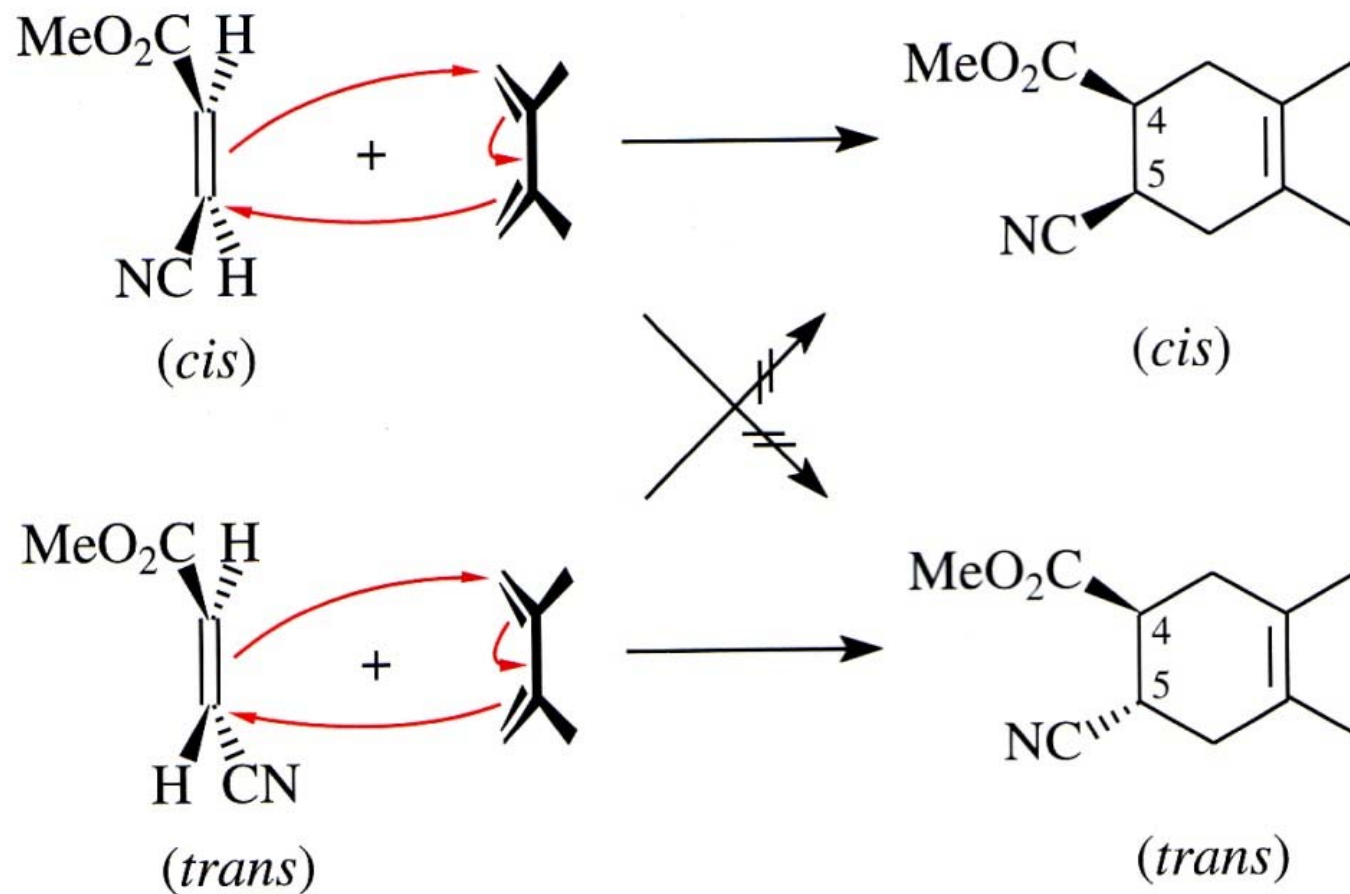
C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

Diels-Alder-Reaktionen: stereospezifisch



C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

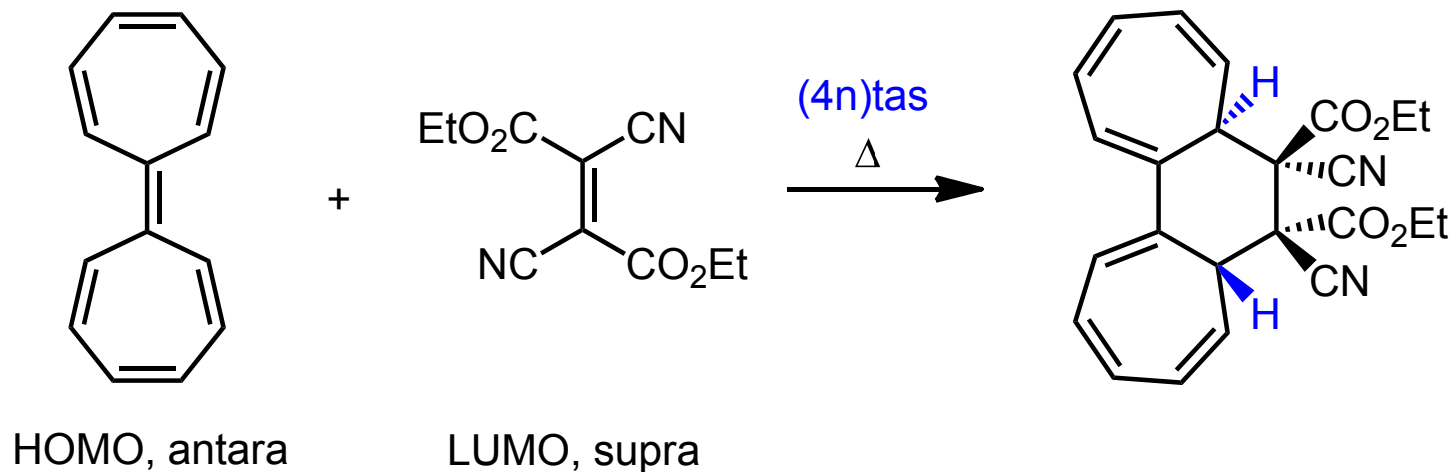
Diels-Alder-Reaktionen: stereospezifisch



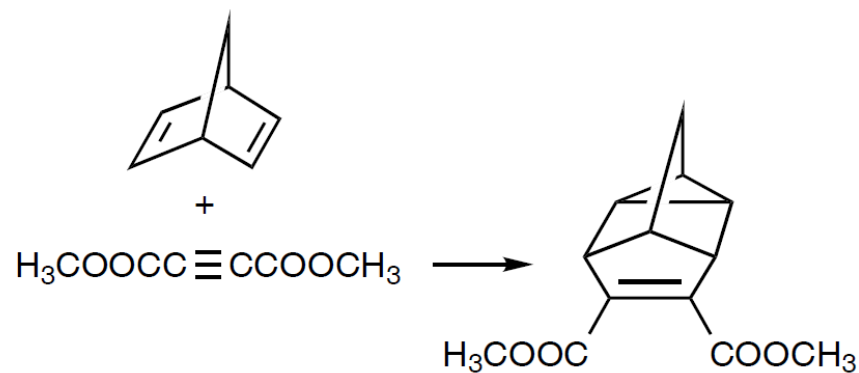
C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

Auch antara/supra möglich, in Übereinstimmung mit den Woodward-Hoffmann-Regeln,

z. B. [14+2]:



DAR an 1,4-Diene:



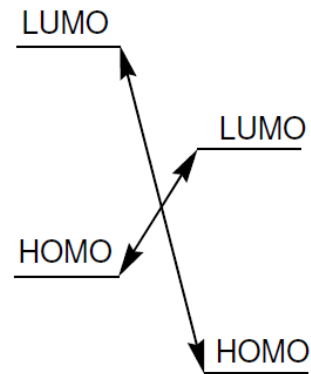
C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

Diels-Alder-Reaktionen:
3 Grundtypen

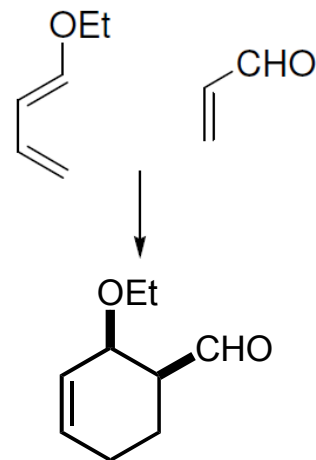
Die minimale LUMO/HOMO-Differenz liefert die größte Absenkung der ÜZ-Energie, also die schnellste Reaktion, und bestimmt somit Klassifizierung und Reaktionsverlauf.

Beide HOMO/LUMO-Überlappungen wirken beschleunigend.

Normaler Elektronenbedarf

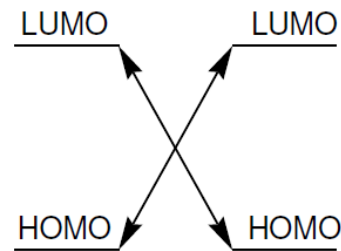


Dien Dienophil

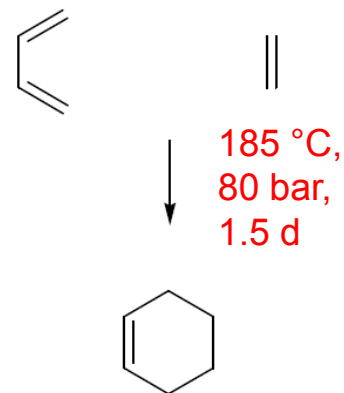


Neutraler Elektronenbedarf

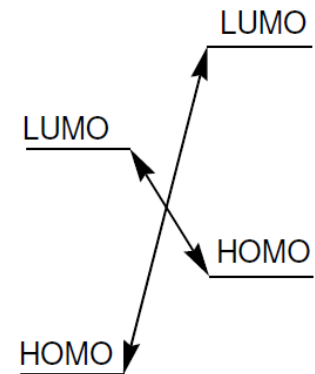
am ungünstigsten



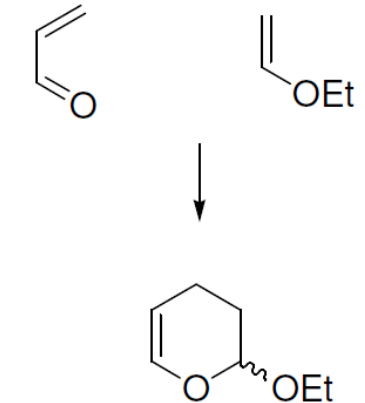
Dien Dienophil



Inverser Elektronenbedarf



Dien Dienophil



C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

Fukui, 1952:

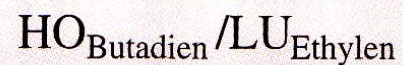
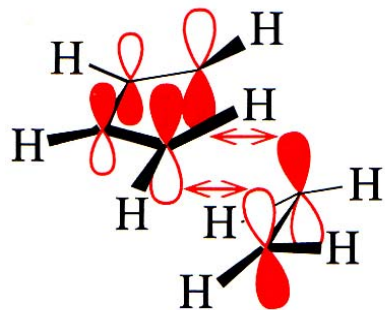
Wesentlich die Wechselwirkungen der *Grenzorbitale* HOMO(A)-LUMO(B) *und* HOMO(B)-LUMO(A) bestimmen die Reaktion der Reaktanden A und B (wenn ungeladen).

Jede der beiden WW führt zur Bildung jeweils eines niedriger (bindenden) und eines höher (antibindenden) als beide liegenden MOs.

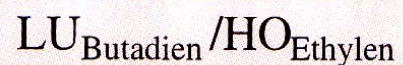
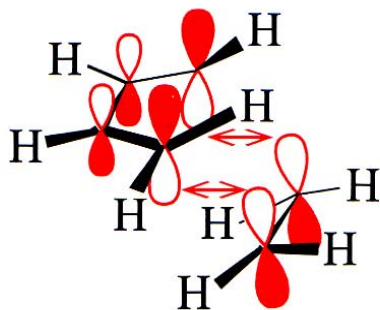
Besetzung der beiden neuen bindenden MOs mit 4 Elektronen => Energiegewinn gegenüber Reaktanden.

C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

Geschwindigkeit



$$E_{\text{HO, Butadien}} - E_{\text{LU, Ethylen}} = -1304 \text{ kJ/mol}$$



$$E_{\text{HO, Ethylen}} - E_{\text{LU, Butadien}} = -1325 \text{ kJ/mol}$$

Beide Überlappungen
wirken beschleunigend!

neutrale DAR,
große minimale Differenz
=> langsam

viel schneller: nicht-neutrale DAR

CpH und Maleinsäureanhydrid (75-mal schneller als mit Fumarsäuredimethylester):

$$E_{\text{HO, CpH}} - E_{\text{LU, MA}} = -883 \text{ kJ/mol}; E_{\text{HO, MA}} - E_{\text{LU, CpH}} = -1526 \text{ kJ/mol}$$

CpH und Fumarsäuredimethylester:

$$E_{\text{HO, CpH}} - E_{\text{LU, Fu}} = -970 \text{ kJ/mol}; E_{\text{HO, Fu}} - E_{\text{LU, CpH}} = -1411 \text{ kJ/mol}$$

C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

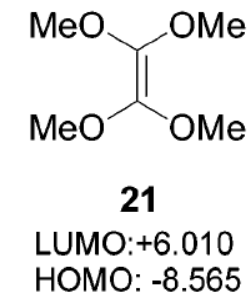
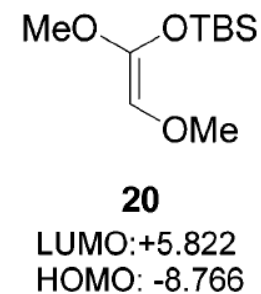
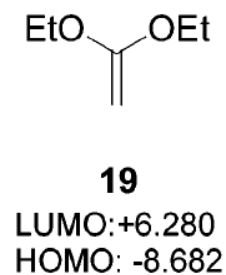
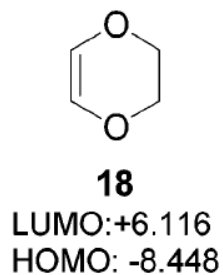
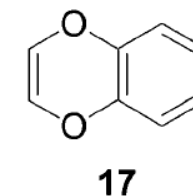
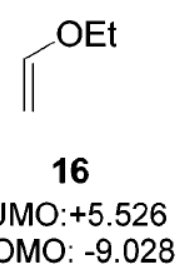
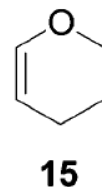
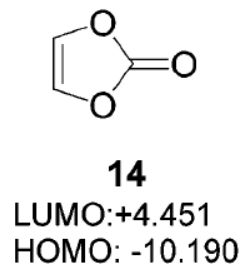
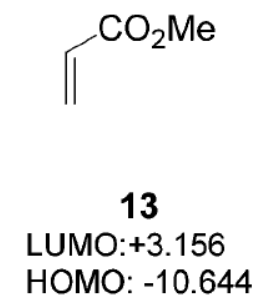
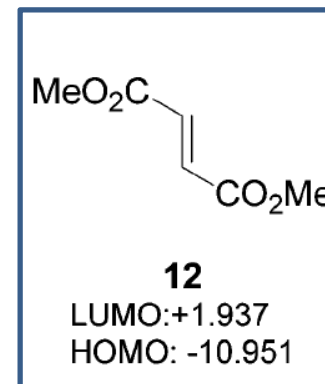
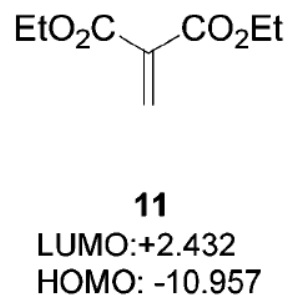
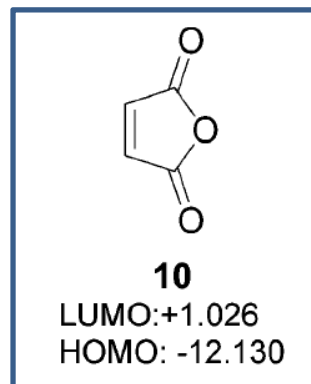
HOMO- und LUMO-Energien (in eV) verschiedener Dienophile



LUMO: +3.75
HOMO: -8.19

Organometallics **2003**, 5526.

1 eV \approx $1.6 \cdot 10^{-19}$ J
 \approx 96 kJ/mol



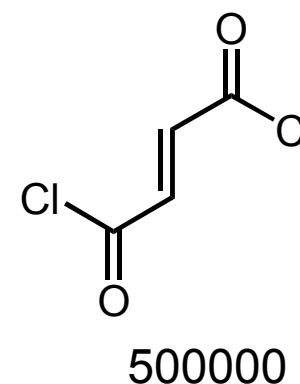
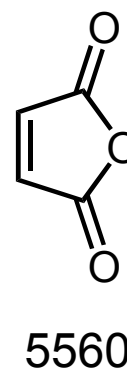
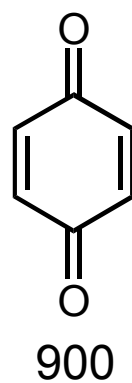
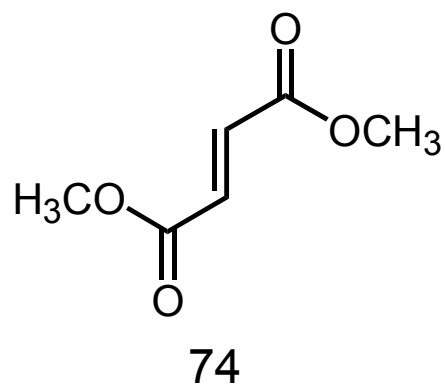
C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

Je stärker der Elektronenzug, desto kleiner ist die Energie des LUMOs, desto kleiner dessen Energieabstand zum HOMO des Reaktionspartners, desto schneller die Reaktion.



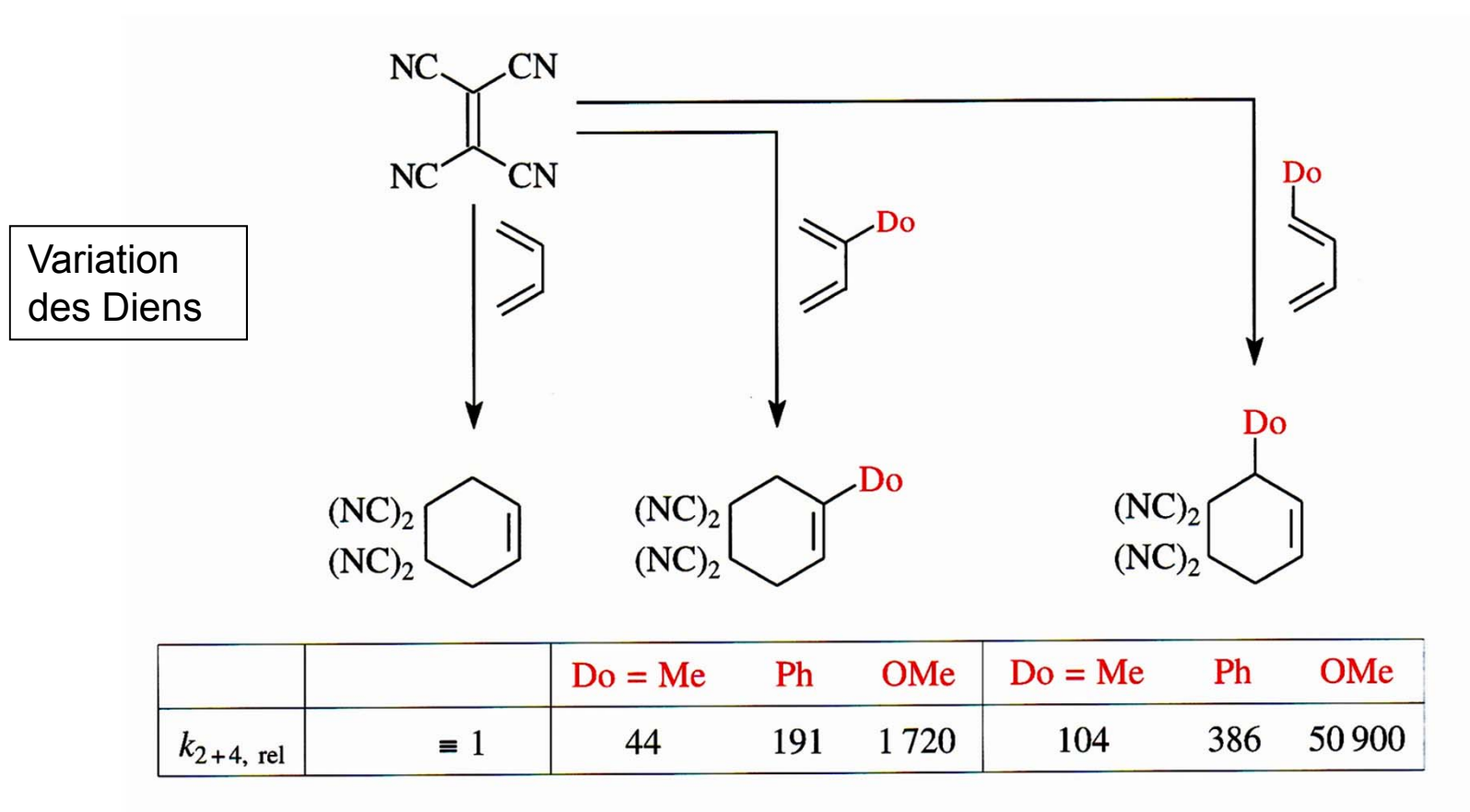
$k_{2+4,rel}$	$\equiv 1$	81	91	45 500	480 000	43 000 000

Variation
des
Dienophils



C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

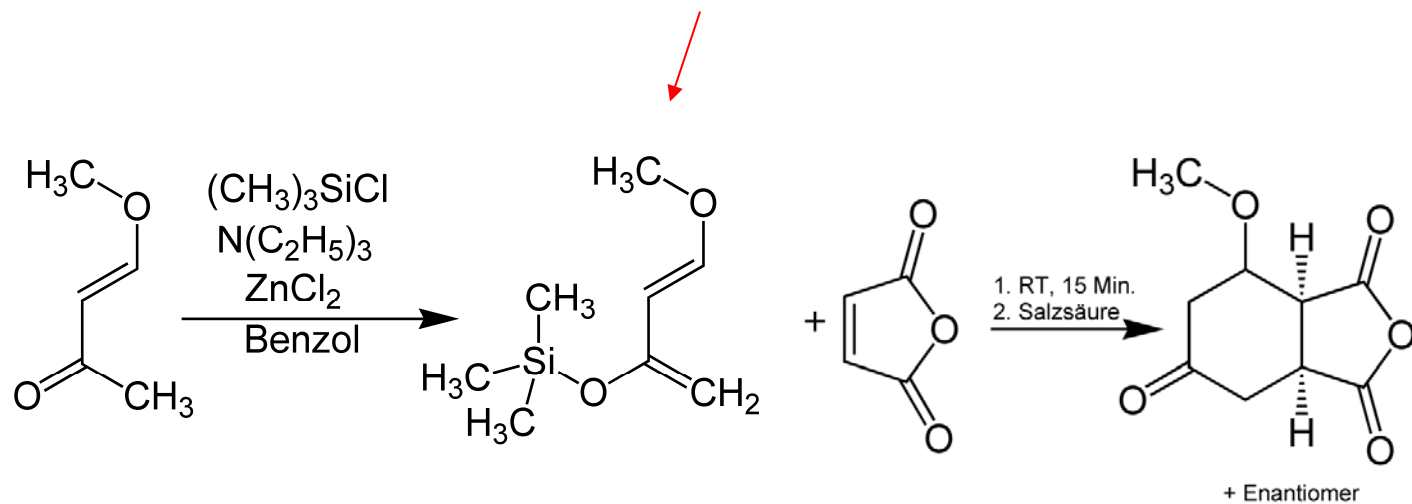
Je stärker der Elektronendruck, desto größer die Energie des HOMOs, desto kleiner also dessen Energieabstand zum LUMO des Reaktionspartners, desto schneller die Reaktion.



C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

Normale *Diels-Alder*-Reaktion

Sehr gute Donoreigenschaften beim "Danishefsky-Dien":



Elektronenreichste Position: OMe-substituiert
Maskiertes Keton!

Wohin zeigt die Methoxygruppe?
Zeichnen Sie den bevorzugten ÜZ!

C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

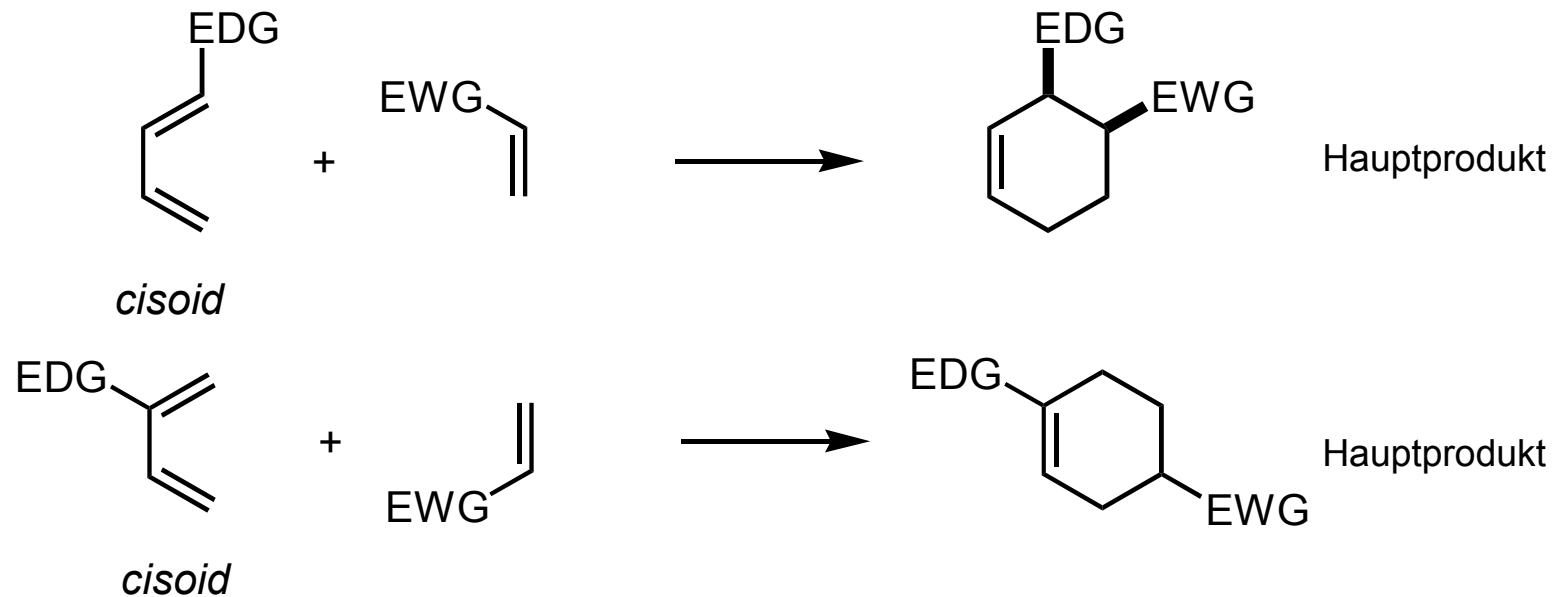
Regioselektivität der normalen DAR:

Dien:

Elektronenschiebende Gruppe in 1-Stellung: größerer O.-k. in 4-Stellung

Elektronenschiebende Gruppe in 2-Stellung: größerer O.-k. in 1-Stellung

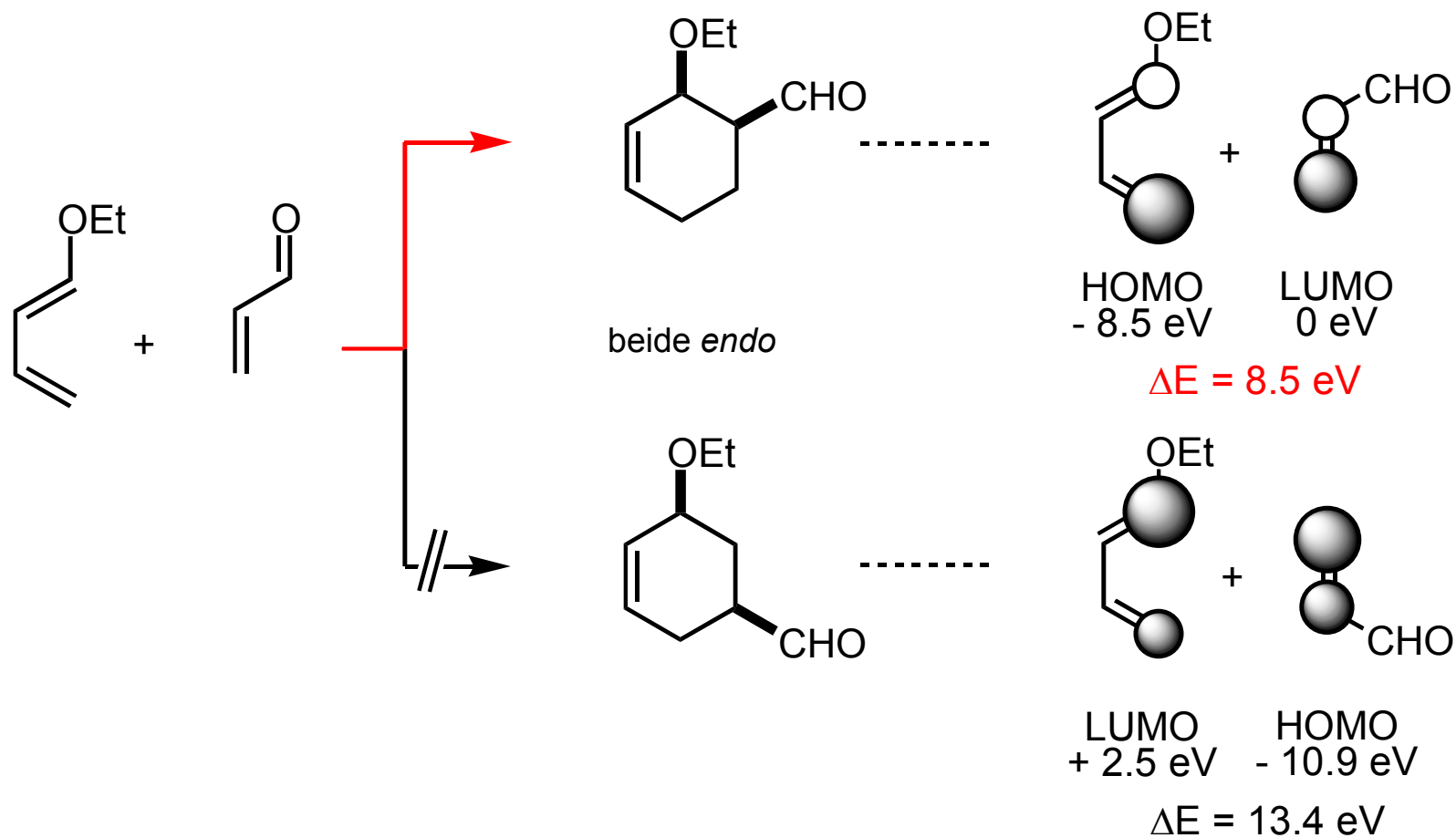
Dienophil: kleinerer O.-k. in Nachbarschaft der elektronenziehenden Gruppe



Regiokontrolle durch größtmögliche Ähnlichkeit der Orbitalkoeffizienten *des günstigeren HOMO/LUMO-Paars*; folgt meist „ $\delta+$ mit $\delta-$, $\delta-$ mit $\delta+$ “.

C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

Regioselektivität der normalen DAR

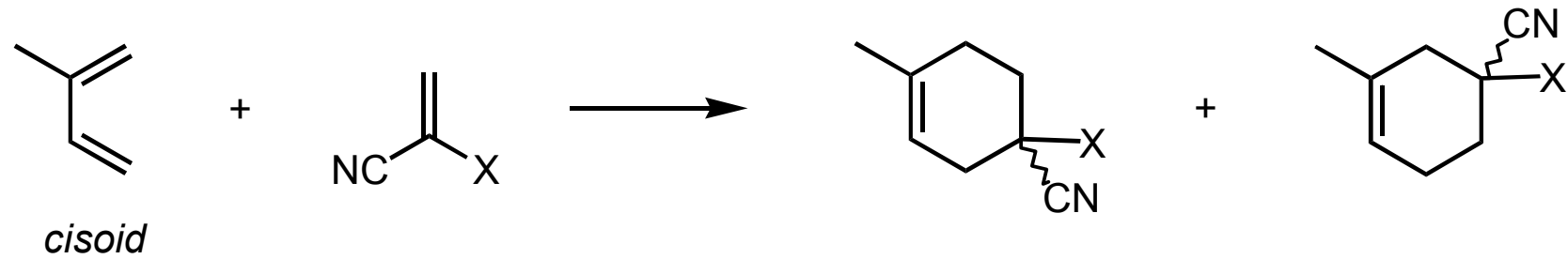


Bindung bevorzugt zwischen den Atomen, die im energetisch ähnlicheren Grenzorbital-Paar die betragsmäßig größeren Orbitalkoeffizienten aufweisen; folgt meist „ $\delta+$ mit $\delta-$, $\delta-$ mit $\delta+$ “.

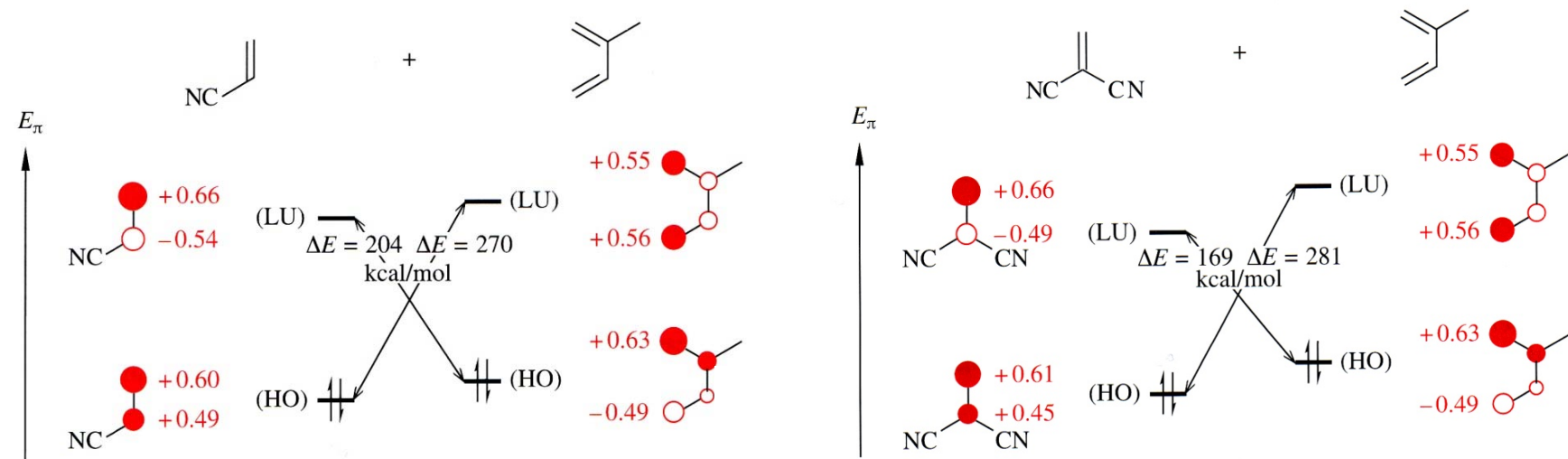
C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

Regioselektivität:

Bindung bevorzugt zwischen den Atomen, die im energetisch ähnlicheren Grenzorbital-Paar die betragsmäßig größeren Orbitalkoeffizienten aufweisen.

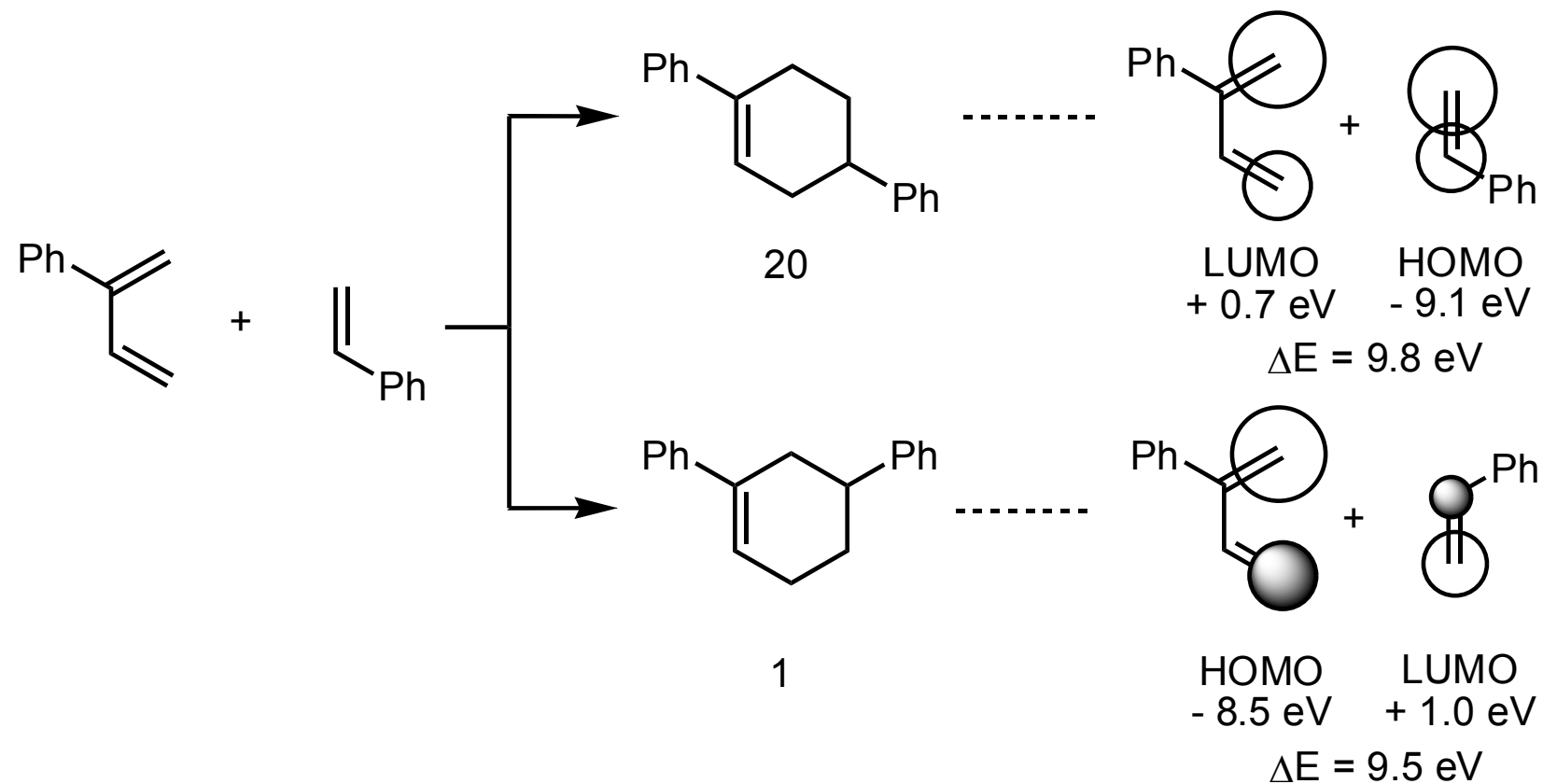


X=H:	70	:	30
X=CN:	91	:	9



C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

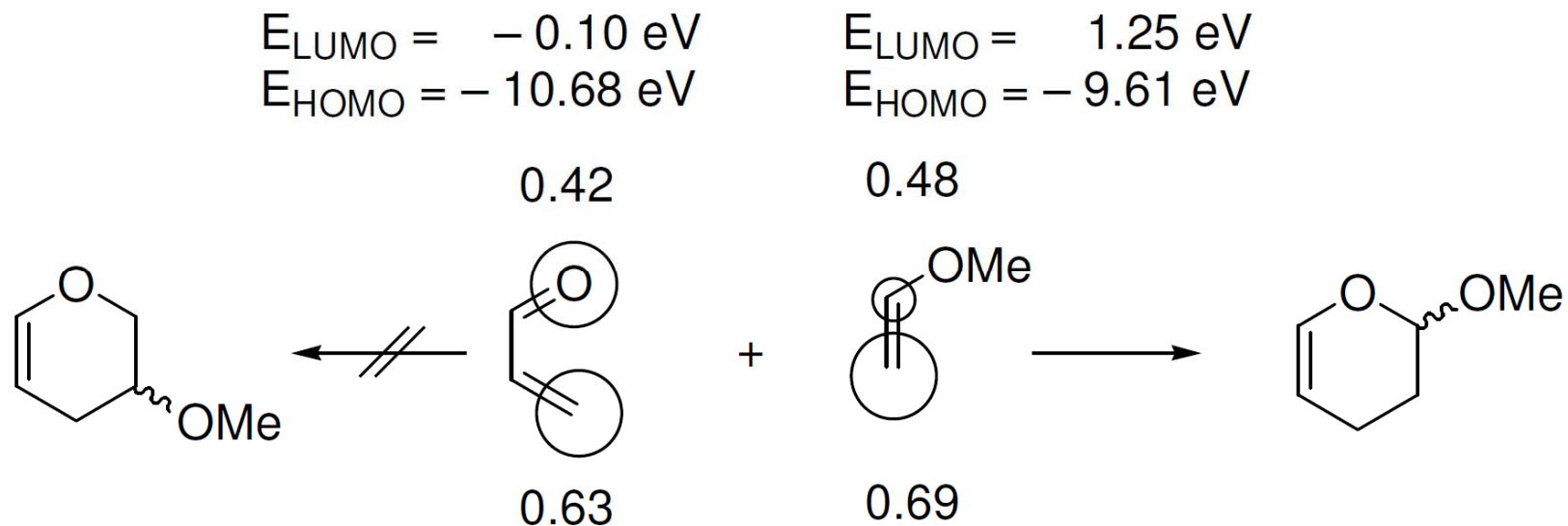
Regioselektivität der neutralen DAR



Regioselektivität wird bestimmt durch größtmögliche Ähnlichkeit der Orbitalkoeffizienten (HOMO-LUMO-Differenzen für beide Alternativen sehr ähnlich); $\delta+$, $\delta-$ schwach ausgeprägt.

C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

Regioselektivität der inversen *Diels-Alder*-Reaktion



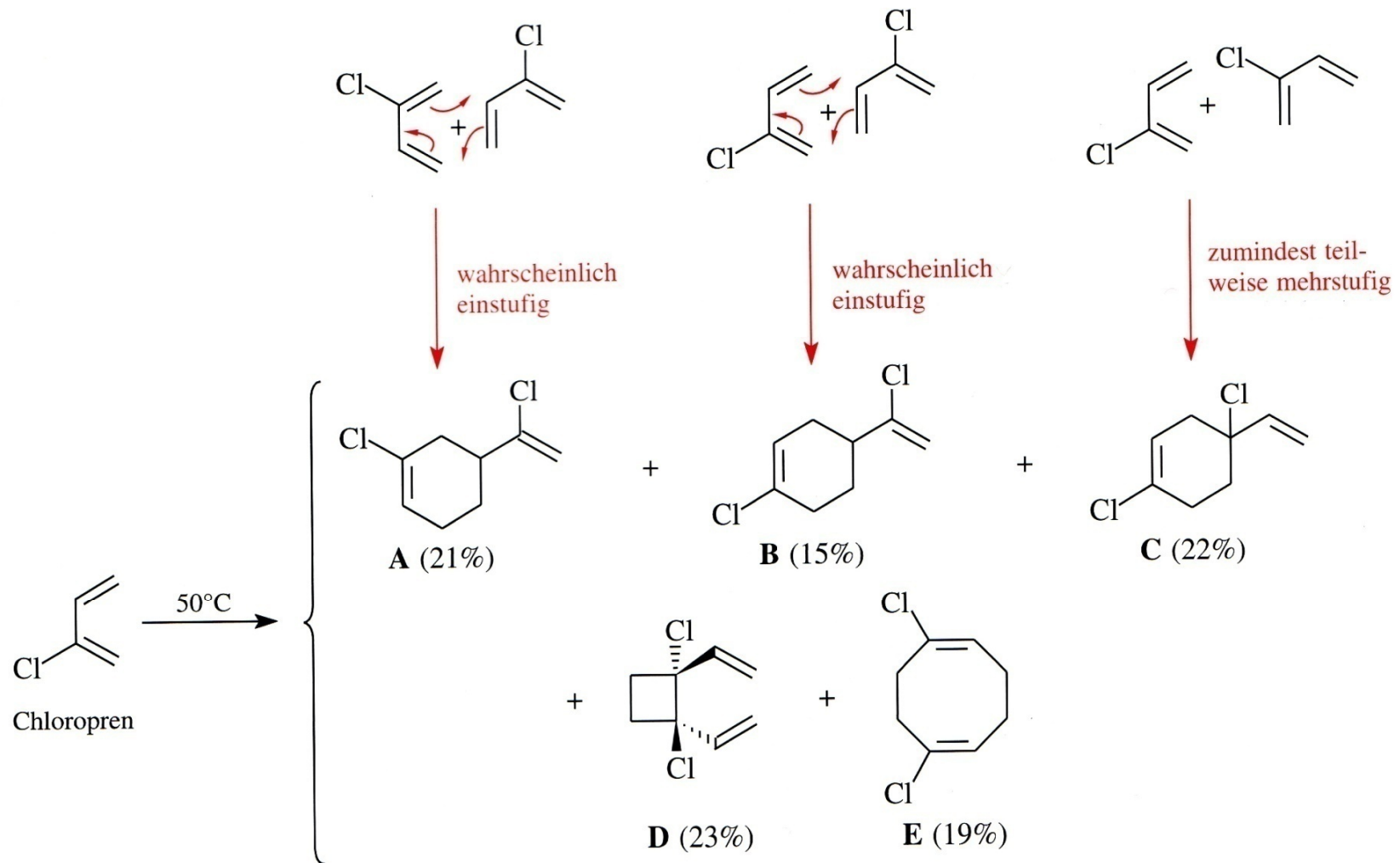
$$E_{\text{HO,Acrolein}} - E_{\text{LU,MeOVinyl}} = -11.93 \text{ eV}; \quad E_{\text{HO,MeOVinyl}} - E_{\text{LU,Acrolein}} = -9.51 \text{ eV}$$

=> inverse DAR

Termini des LUMOs des Diens gleichphasig

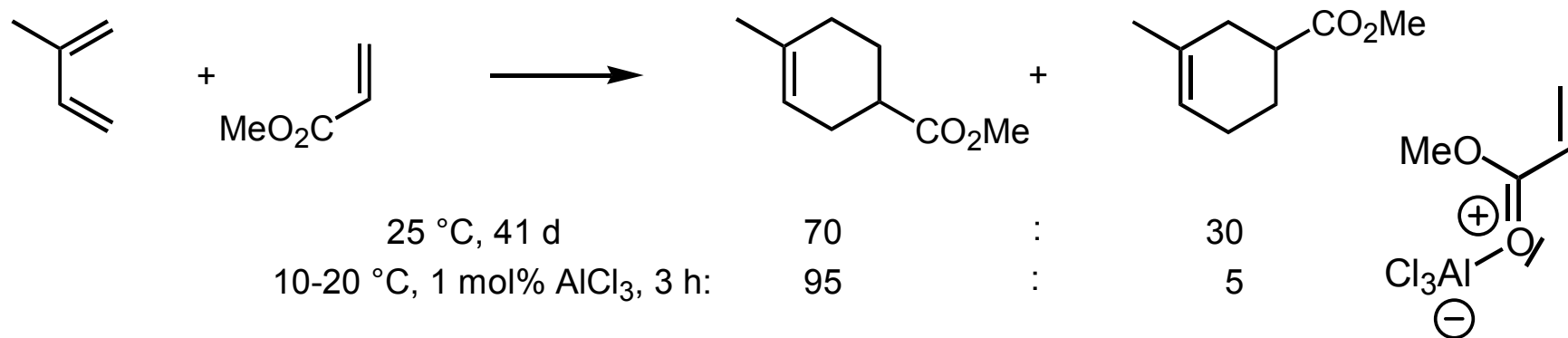
C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

Die Selektivität kann auch kleiner sein ...

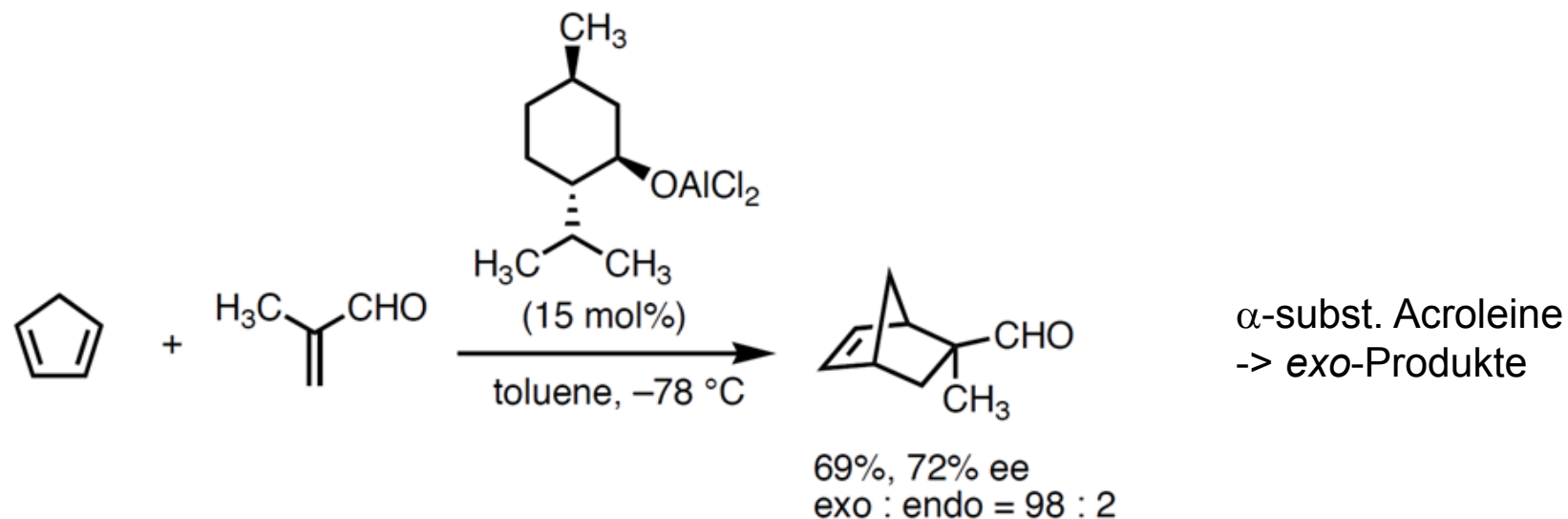


C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

Lewis-Säuren katalysieren die DAR durch Absenkung des LUMOs des Dienophils:

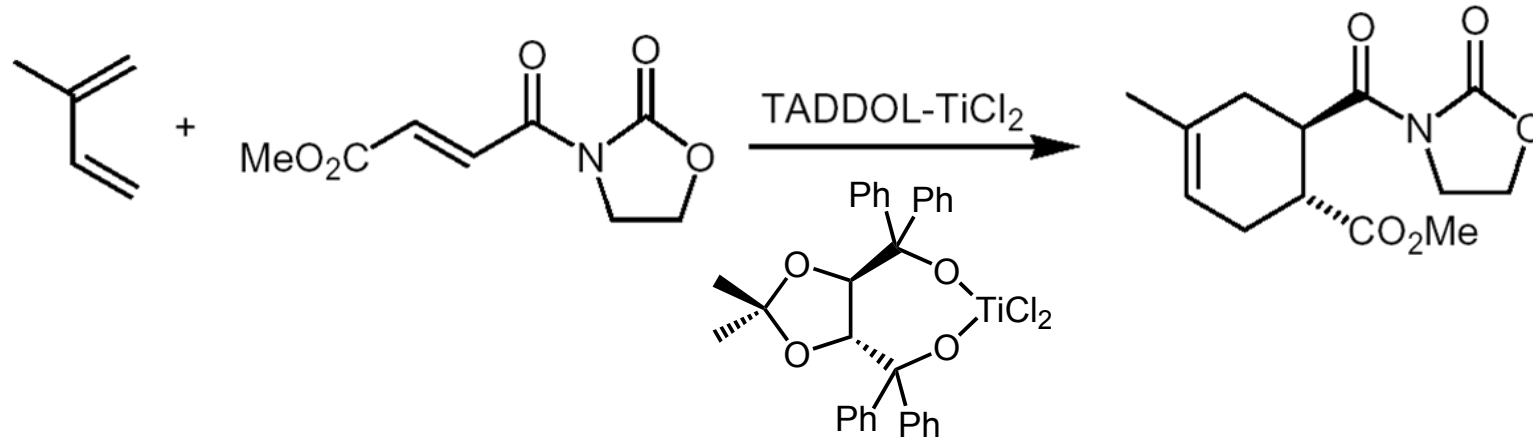


Erste asymmetrisch katalysierte DAR (Hasimoto et al., *Chem. Commun.* **1979**, 437):



C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

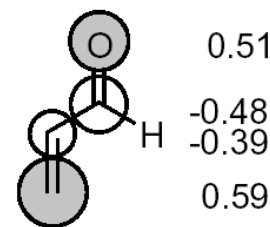
Auch enantioselectiv, z. B. mit TADDOL (Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol, Seebach):



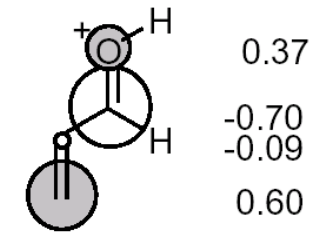
EWG-Subst.: Absenkung von LUMO und HOMO, **ebenso durch Lewis-Säuren**;

EDG-Subst.: Anhebung von LUMO und HOMO;

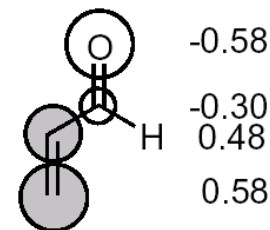
Vinyl-/Aryl-Subst.: Anhebung von LUMO, Absenkung von HOMO.



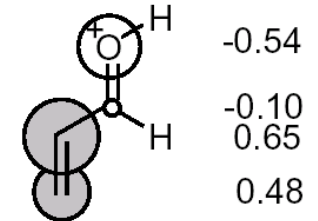
LUMO, 2.5 eV



LUMO, -7.0 eV



HOMO, -14.5 eV

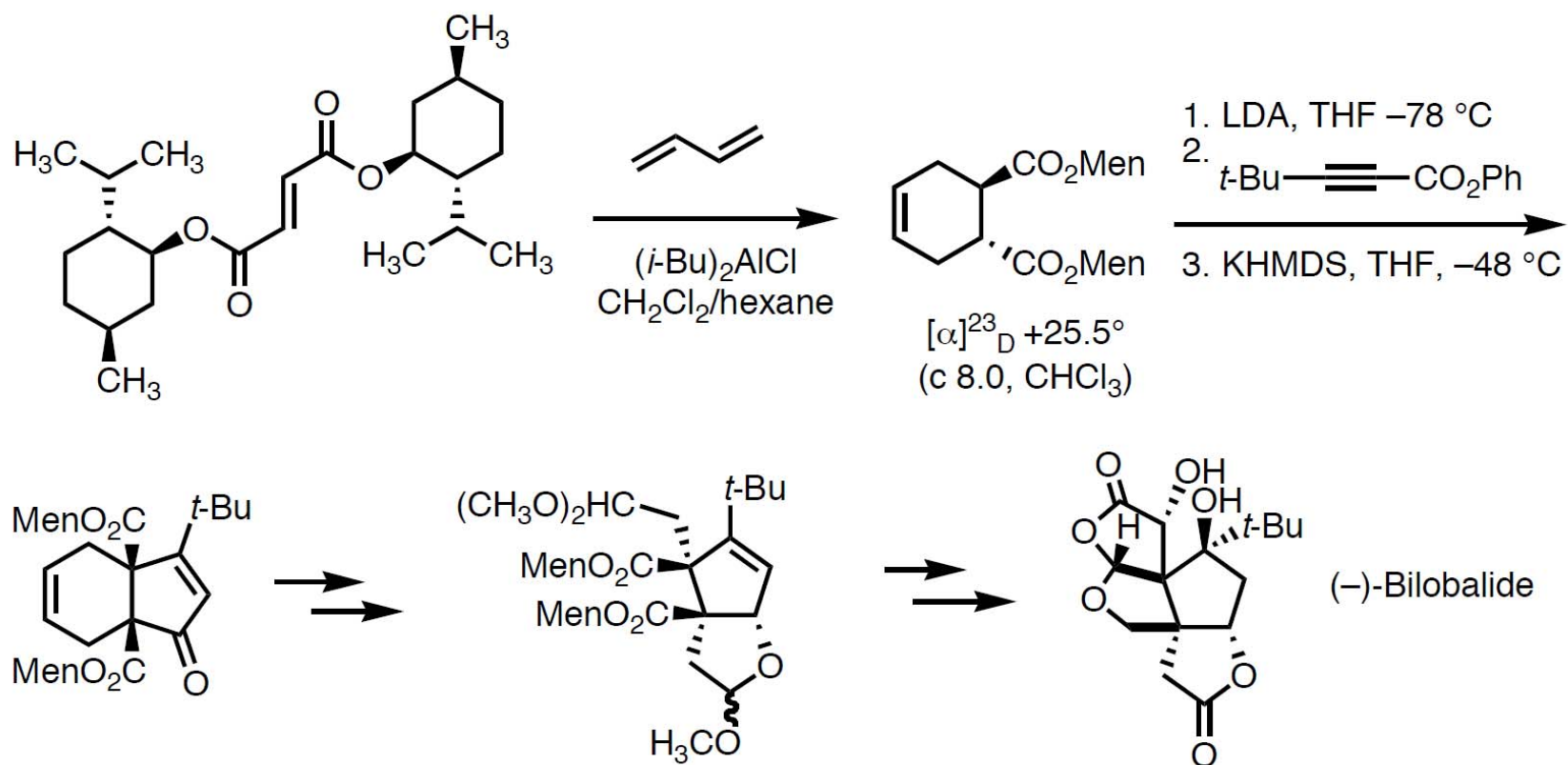


HOMO, -23.5 eV

C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

Kombination chiraler Auxiliare und Lewis-Säuren in katalysierten DAR, z. B.

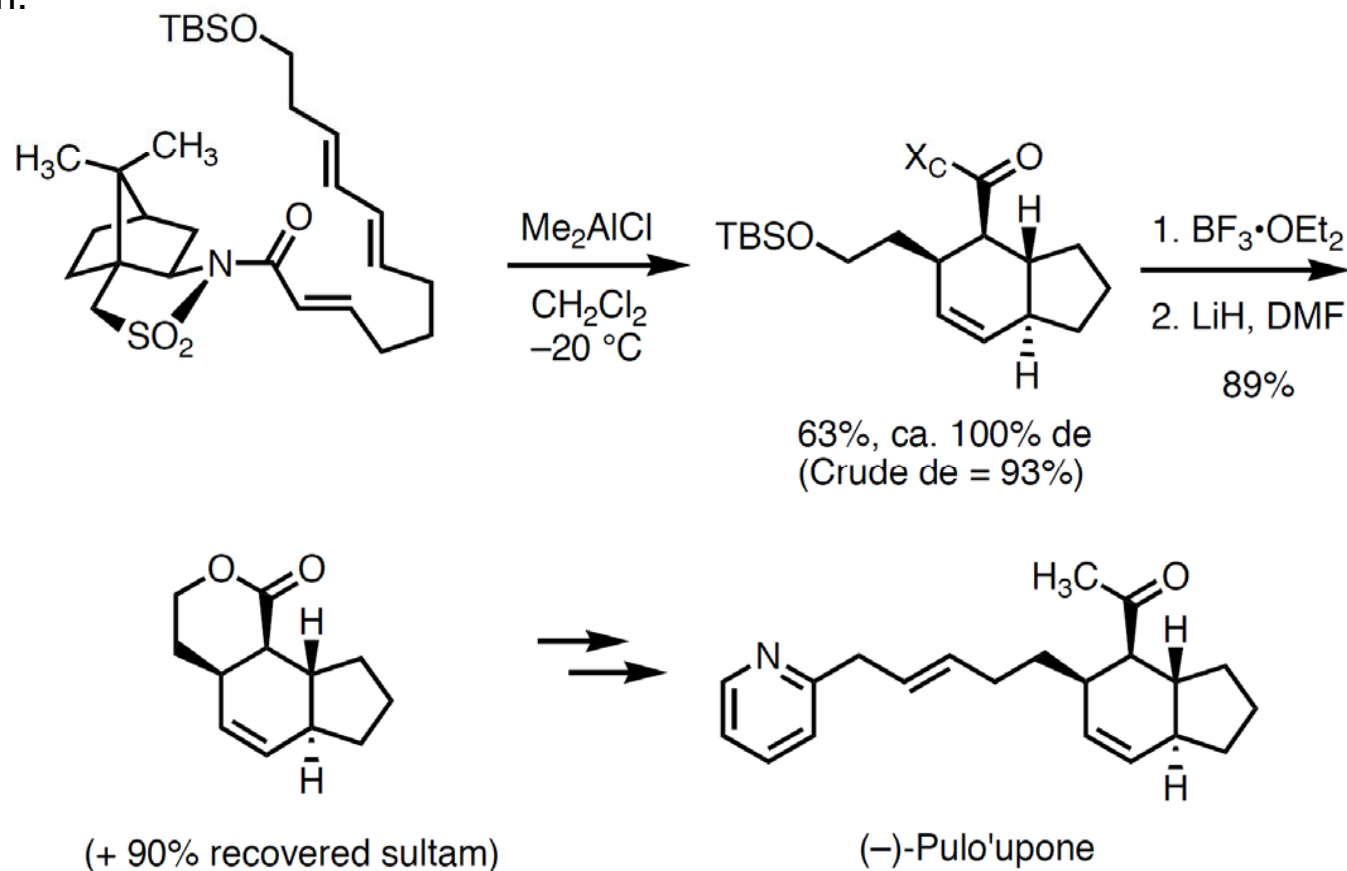
(-)-Bilobalide:



Corey, E. J.; Su, W.-G. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3423-3426.

C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

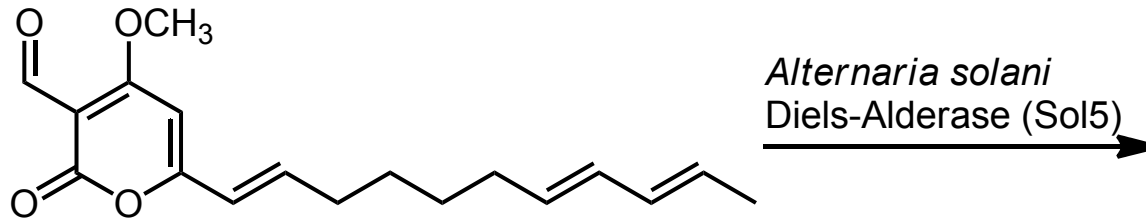
Kombination chiraler Auxiliare und Lewis-Säuren in katalysierten DAR, z. B. Oppolzer-Sultam:



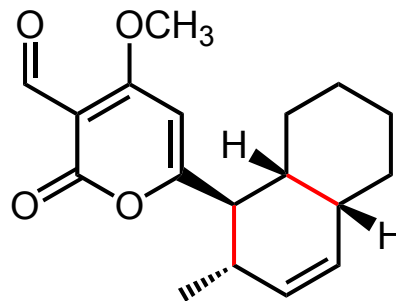
Oppolzer, W.; Dupuis, D.; Poli, G.; Raynham, T. R.; Bernardinelli, G. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5885-5888.

C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

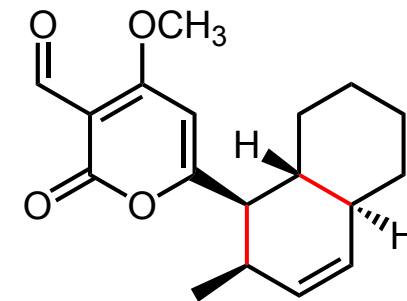
Diels-Alder-Reaktion in der Natur: Schimmelpilz *Alternaria solani*



Prosolanapyron III



Solanapyron A (*exo*-Hauptpr.)



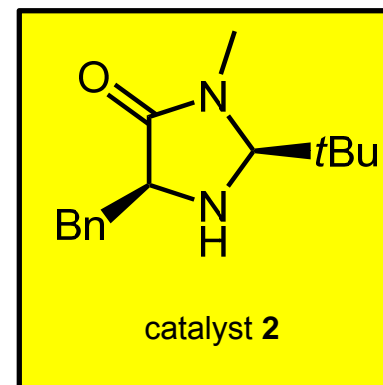
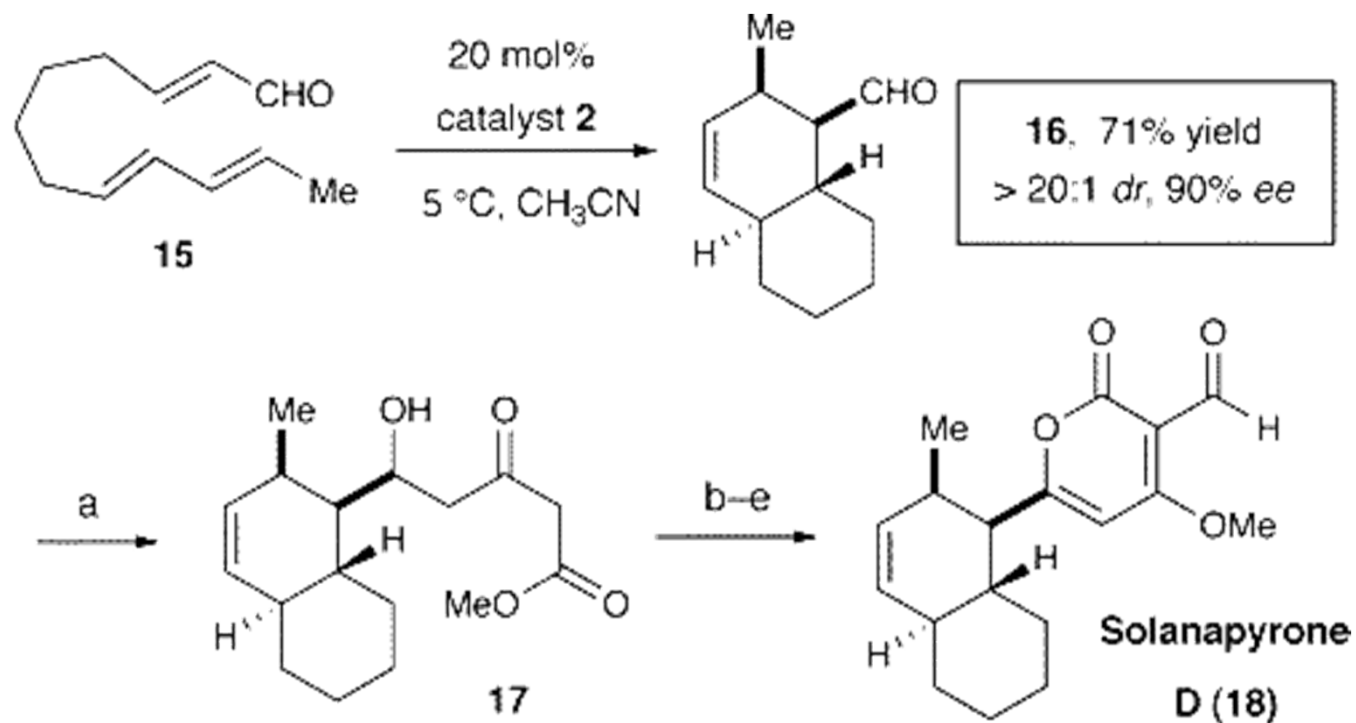
Solanapyron D (*endo*-Nebenpr.)



Identifizieren Sie am 3D-Modell *exo*- und *endo*-Produkt!

C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

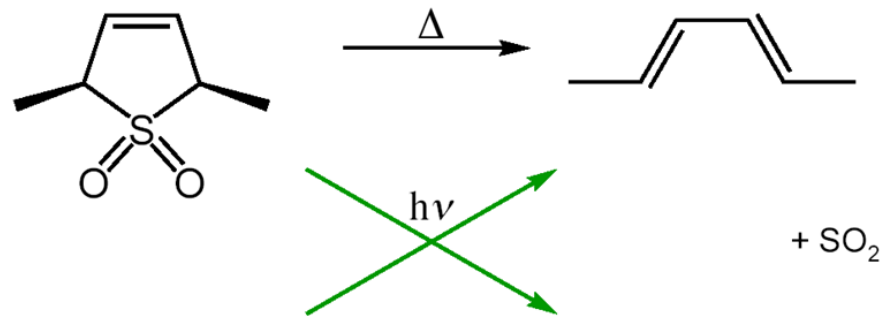
Organokatalysierte DAR



(a) Methyl acetoacetate bis(trimethylsilyl) enol ether, TiCl₄, CH₂Cl₂, -78 °C, 75%. (b) Dess–Martin Periodinane, CH₂Cl₂, 71%. (c) DBU, benzene, 60 °C, 87%. (d) Methyl *p*-toluenesulfonate, K₂CO₃, DMF, room temperature, 81%. (e) LDA, THF, -78 °C to 0 °C; methyl formate, -78 °C, 57% (91% based on recovered starting material).

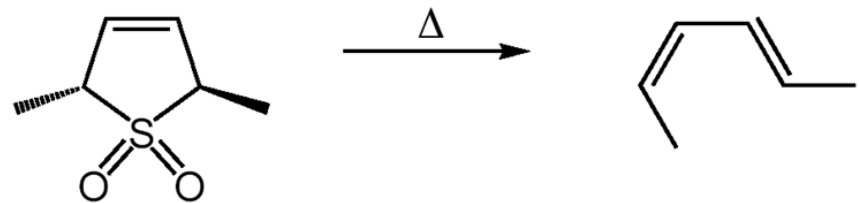
aus: MacMillan et al., *JACS* **2005**, 127, 11616

C. Cycloadditionen - C.1. [4+2]-Cycloaddition

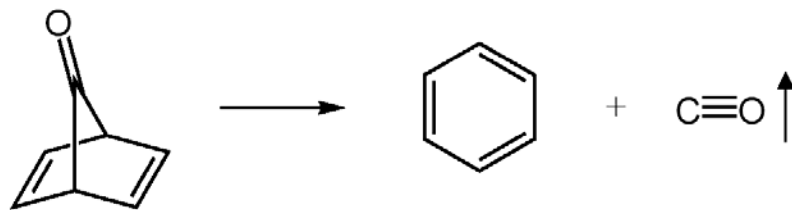
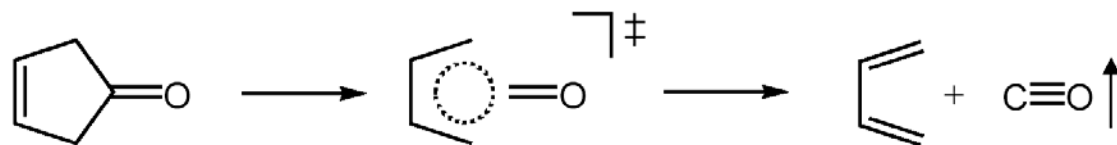


cheletrope [4+2] Cycloreversionen:

Gebrochene Bindungen gingen vom selben Atom aus.



($4n+2$) thermisch suprafacial,
photochemisch antarafacial



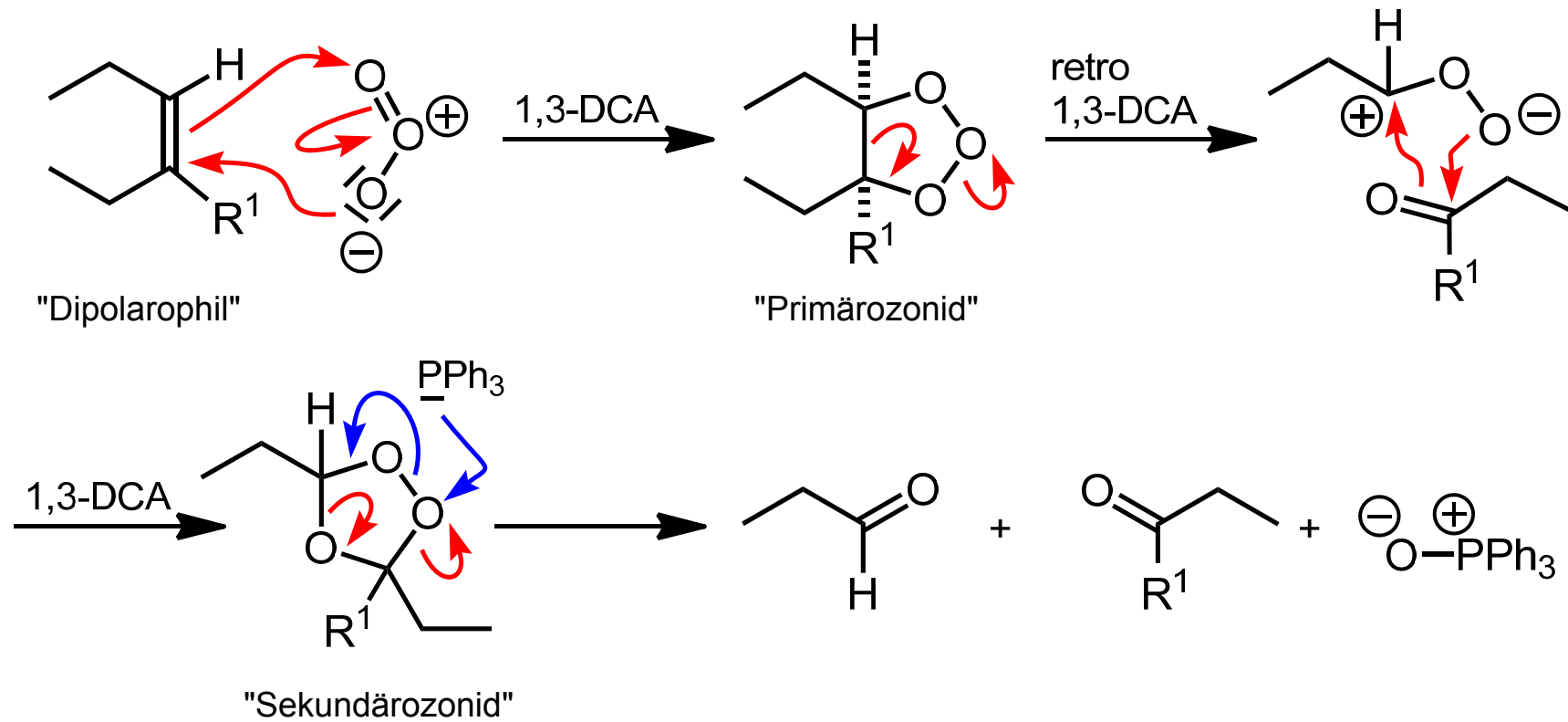
Norbornadien-7-on

C. Cycloadditionen - C.2. 1,3-dipolare Cycloaddition

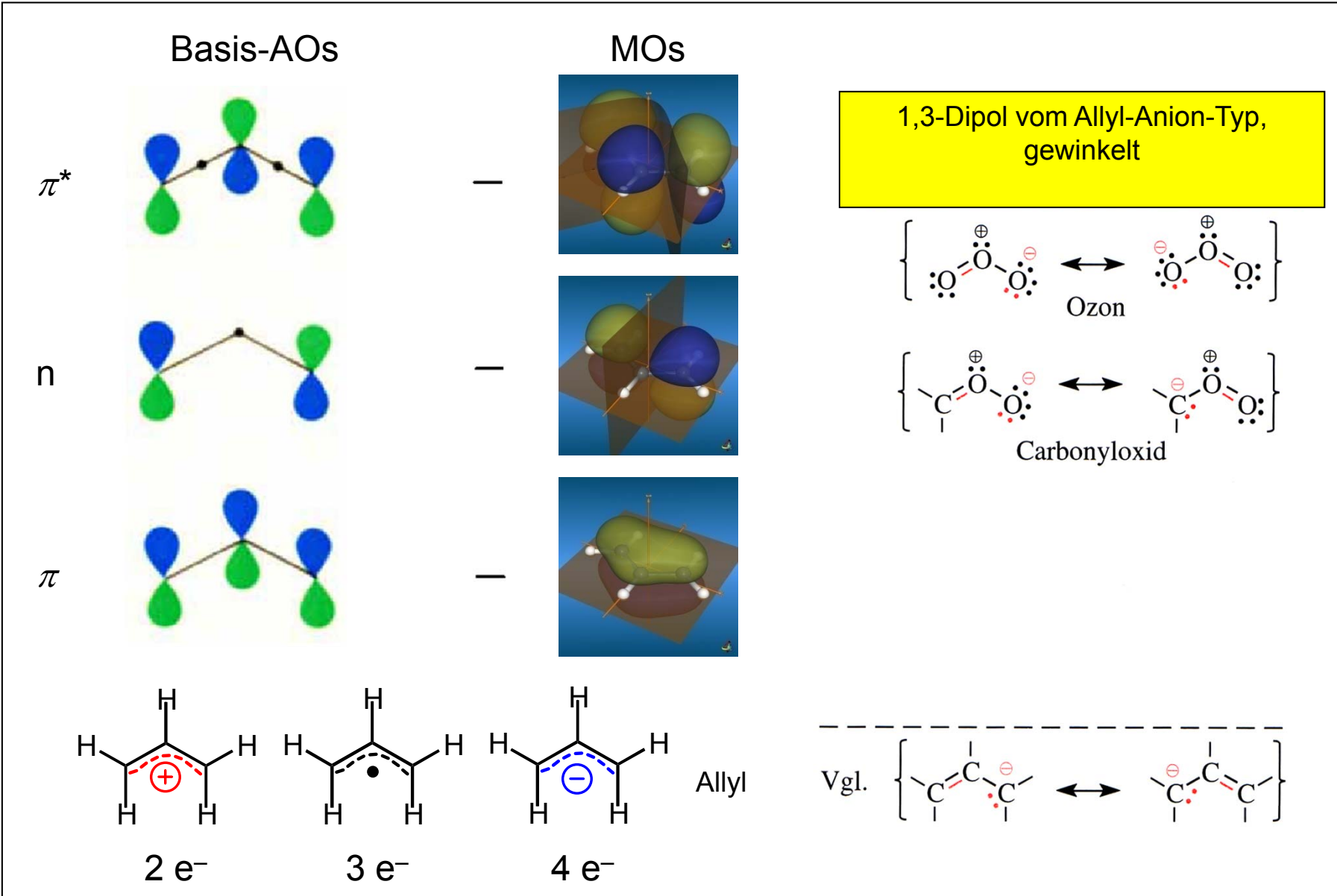
Ozonolyse

Elektronen: [4+2]
Atome: [3+2]

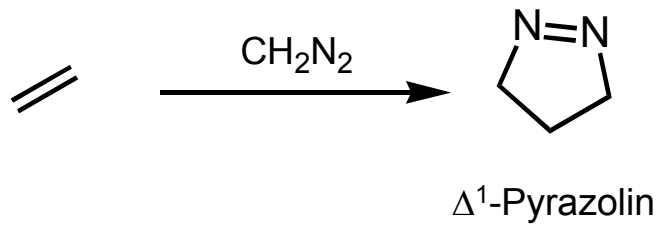
1,3-Dipol vom
Allyl-Anion-Typ,
gewinkelt



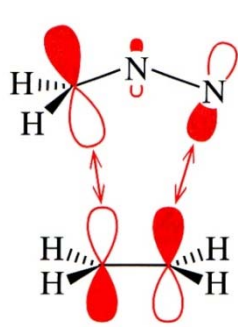
C. Cycloadditionen - C.2. 1,3-dipolare Cycloaddition



C. Cycloadditionen - C.2. 1,3-dipolare Cycloaddition

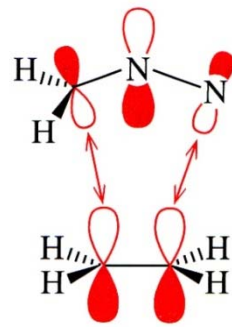


vergleichsweise schwierig;
vgl. Acrylnitril + Isopren



$\text{HO}_{\text{CH}_2\text{N}_2} / \text{LU}_{\text{Ethylen}}$

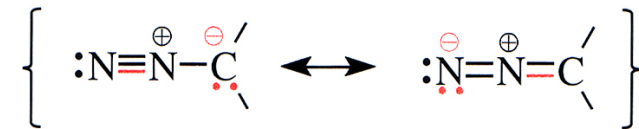
$$E_{\text{HO, CH}_2\text{N}_2} - E_{\text{LU, Ethylen}} = -229 \text{ kcal/mol}$$



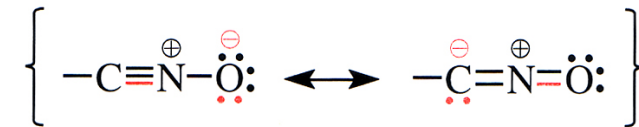
$\text{LU}_{\text{CH}_2\text{N}_2} / \text{HO}_{\text{Ethylen}}$

$$E_{\text{HO, Ethylen}} - E_{\text{LU, CH}_2\text{N}_2} = -273 \text{ kcal/mol}$$

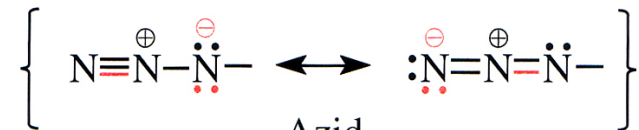
1,3-Dipol vom Propargyl-Anion-Typ,
linear



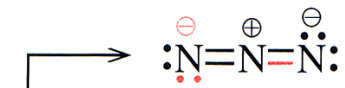
Diazoalkan



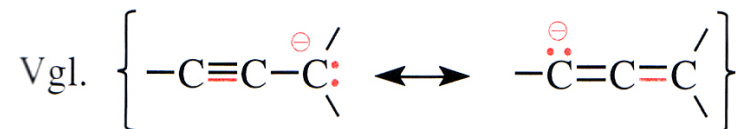
Nitriloxid



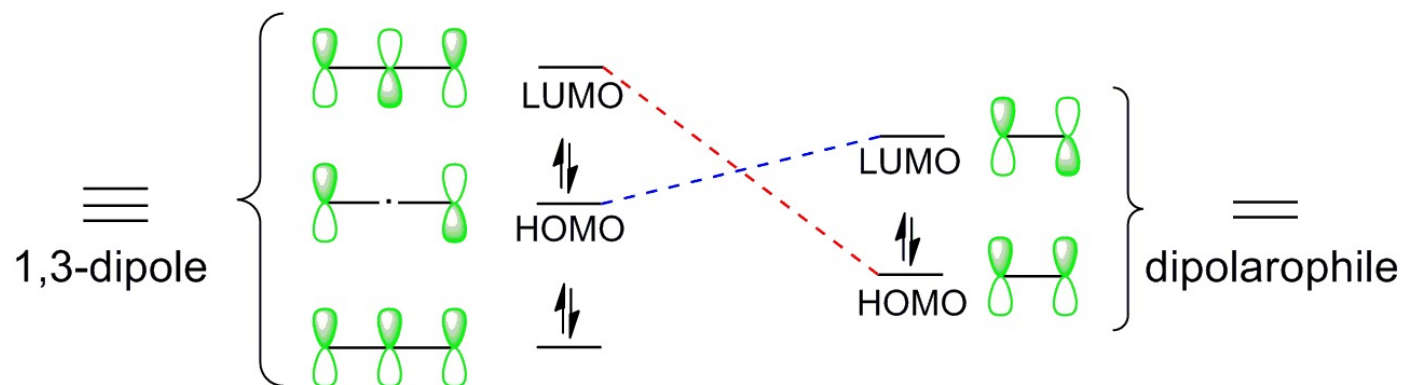
Azid



Azid-Ion



C. Cycloadditionen - C.2. 1,3-dipolare Cycloaddition



Type I - blue path

Type II - mix of both blue and red paths

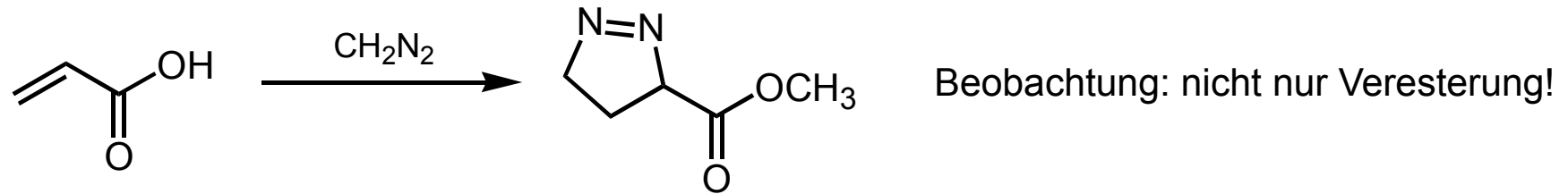
Type III - red path

Typ 1: Energiereiches HOMO des 1,3-Dipols: Azomethin-, Carbonyl-, Nitril-Ylide, Azomethin-Imine, Carbonyl-Imine, Diazoalkane; Reaktion schneller mit elektronenärmeren Dipolarophilen

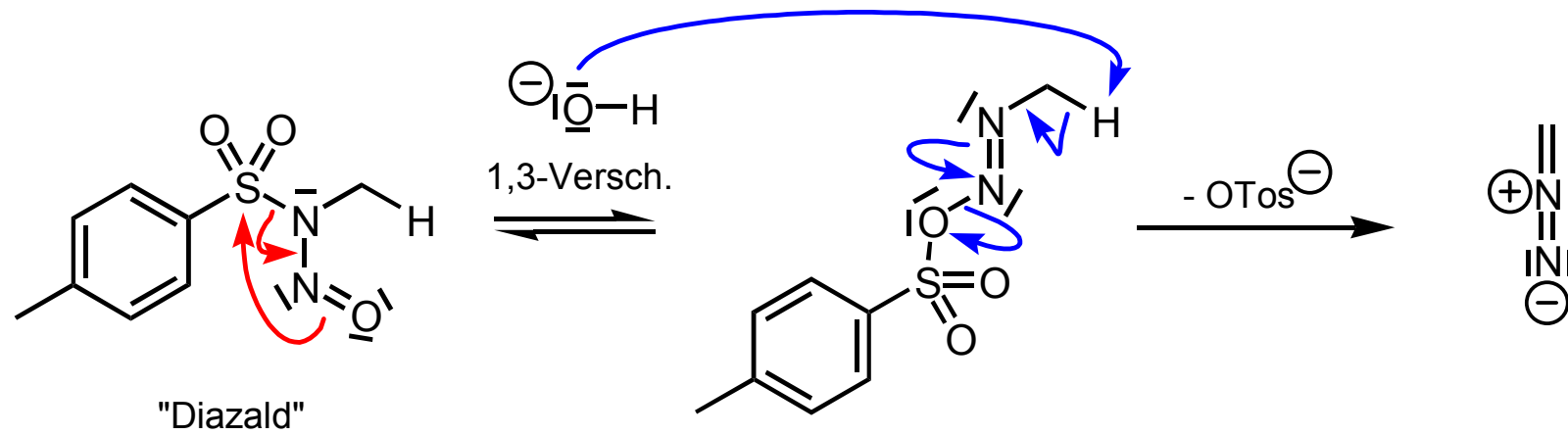
Typ 2: Nitrilimid, Nitron, Carbonyloxid, Nitriloxid, Azid; schnell mit allen Partnern

Typ 3: Energiearmes LUMO des 1,3-Dipols: O_3 , N_2O ; Reaktion schneller mit elektronenreicheren Dipolarophilen

C. Cycloadditionen - C.2. 1,3-dipolare Cycloaddition

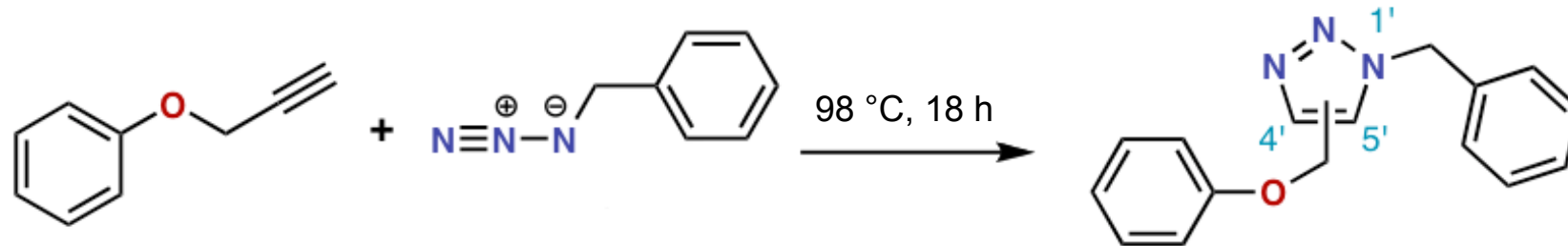


Sichere Darstellung von Diazomethan (niemals aufkonzentrieren, explosiv!):



C. Cycloadditionen - C.2. 1,3-dipolare Cycloaddition

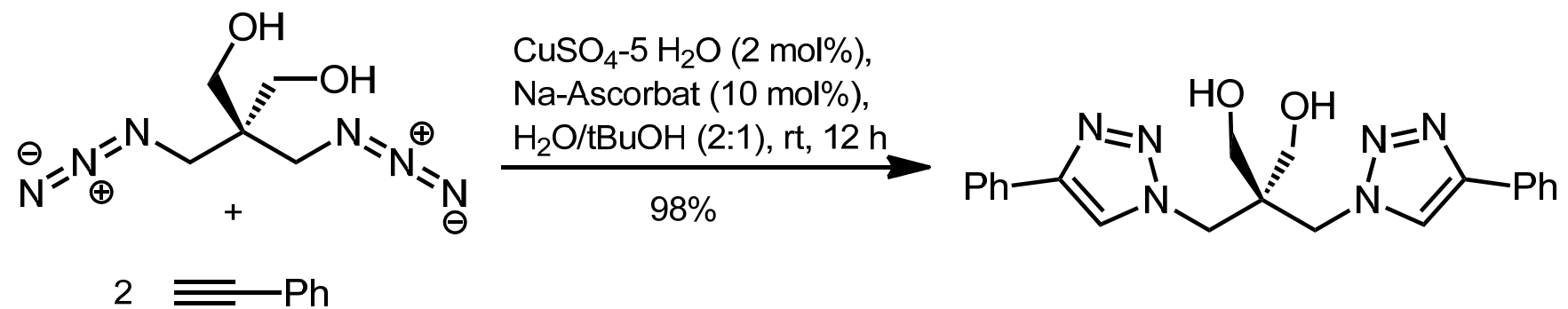
Huisgen-Reaktion



Cu(I)-Katalyse (Meldal, Sharpless, 2002):
schneller, regioselektiv zum 1,4-disubst. Triazol,
bioorthogonale "Click-Chemie"

Cu(I) in situ aus Cu(II) und Ascorbat

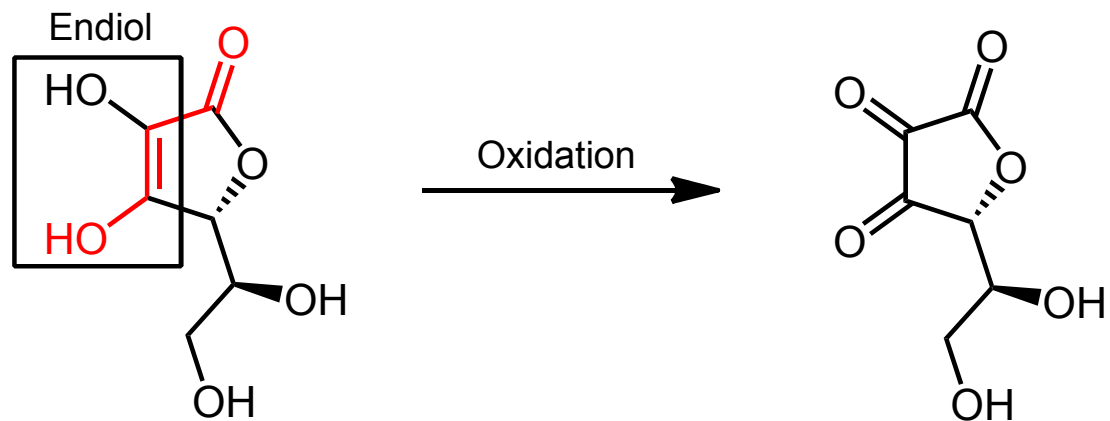
Rolf Huisgen
(geb. 1920)



C. Cycloadditionen - C.2. 1,3-dipolare Cycloaddition

Ascorbinsäure

Mangel führt zu Skorbut als Folge von Kollagenschäden, da Vitamin C Cofaktor bei der Hydroxylierung von Lysin und Prolin.



L(+)-Ascorbinsäure (Vitamin C)
eine vinyloge Carbonsäure (pK_a 4.25)



Sanddorn: 2-8 g Ascorbinsäure pro kg,
Vogelbeere 1 g/kg, Orange 500 mg/kg,
Apfel 100 mg/kg

C. Cycloadditionen - C.2. 1,3-dipolare Cycloaddition

Cu(I)-kat. Synthese von 1,4-disubst. 1,2,3-Triazolen und 3,5-disubst. Isoxazolen ("Click")

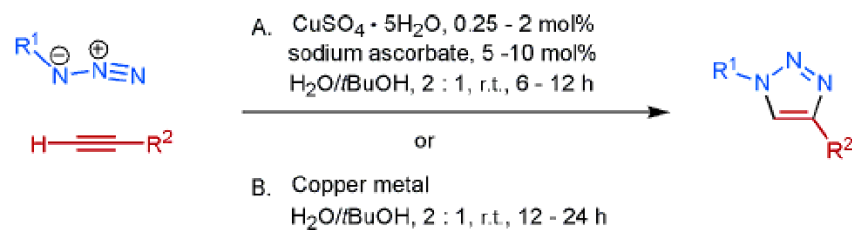


Table 1. 1,4-Disubstituted 1,2,3-Triazoles Prepared by the Cu(I)-Catalyzed Synthesis

Entry	Product	Yield, %
1		92 ^a
2		98 ^b

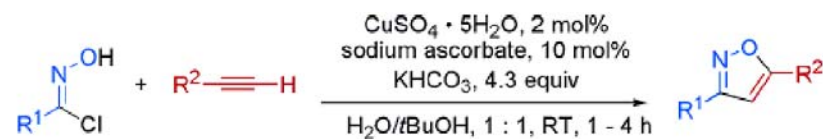
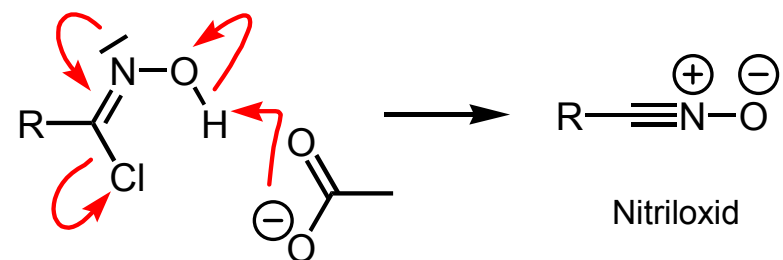


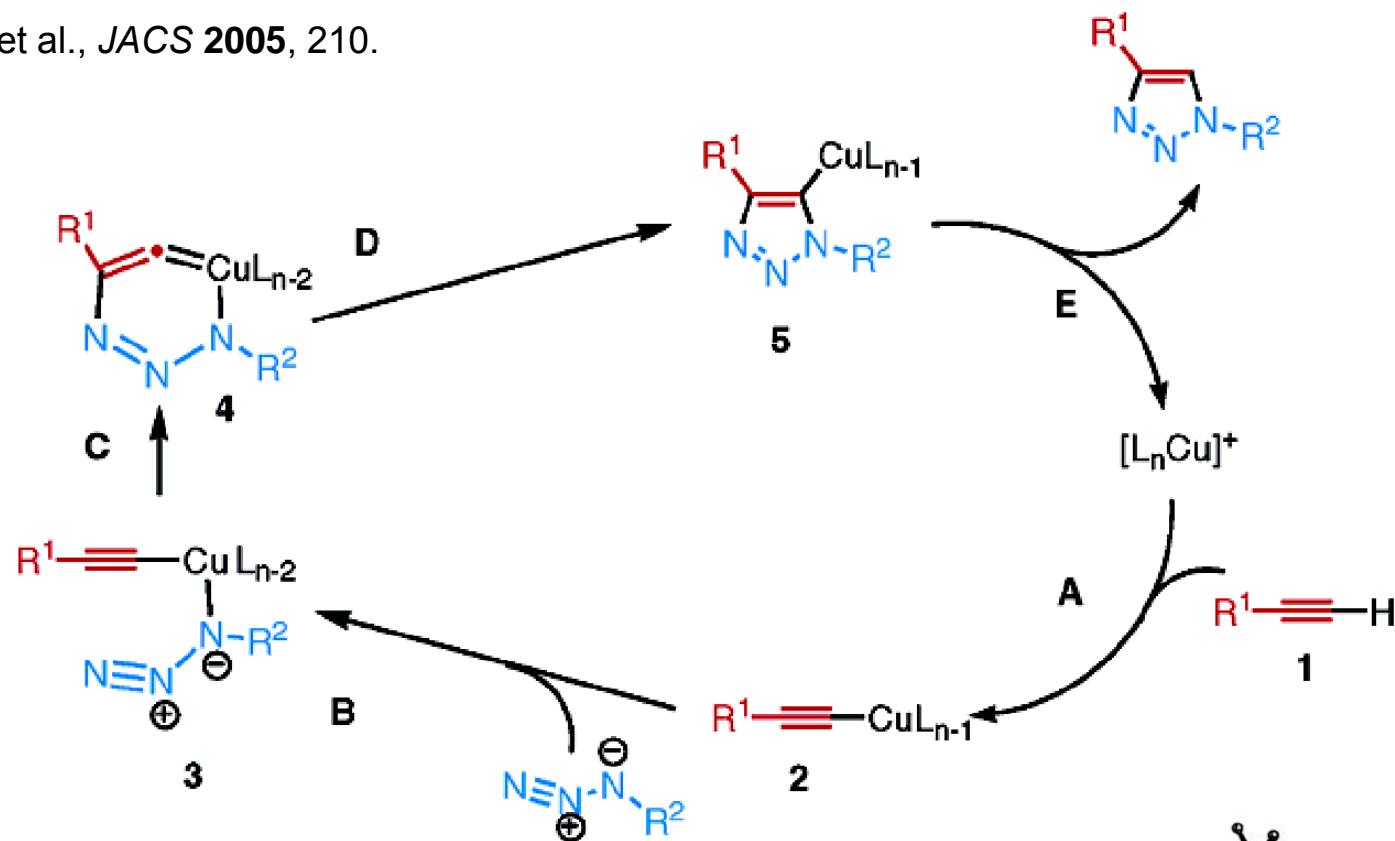
Table 2. 3,5-Disubstituted Isoxazoles Prepared by the Cu(I)-Catalyzed Synthesis

Entry	Product	Yield, %
1		92
2		74

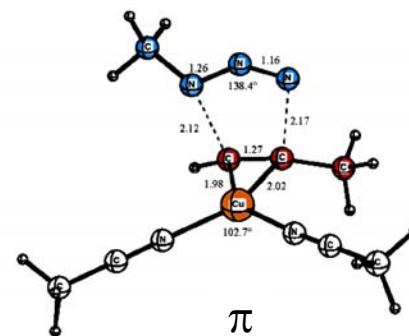
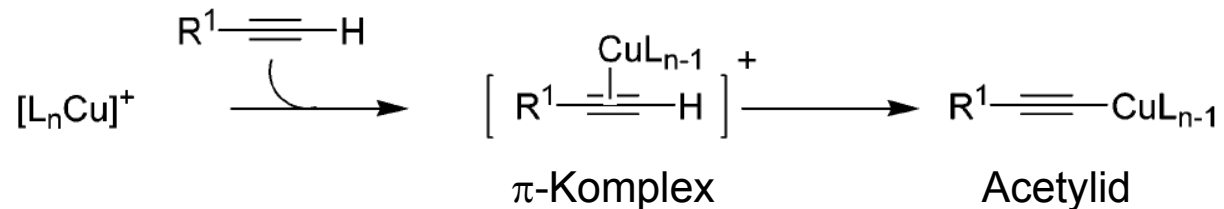


C. Cycloadditionen - C.2. 1,3-dipolare Cycloaddition

Sharpless et al., *JACS* **2005**, 210.

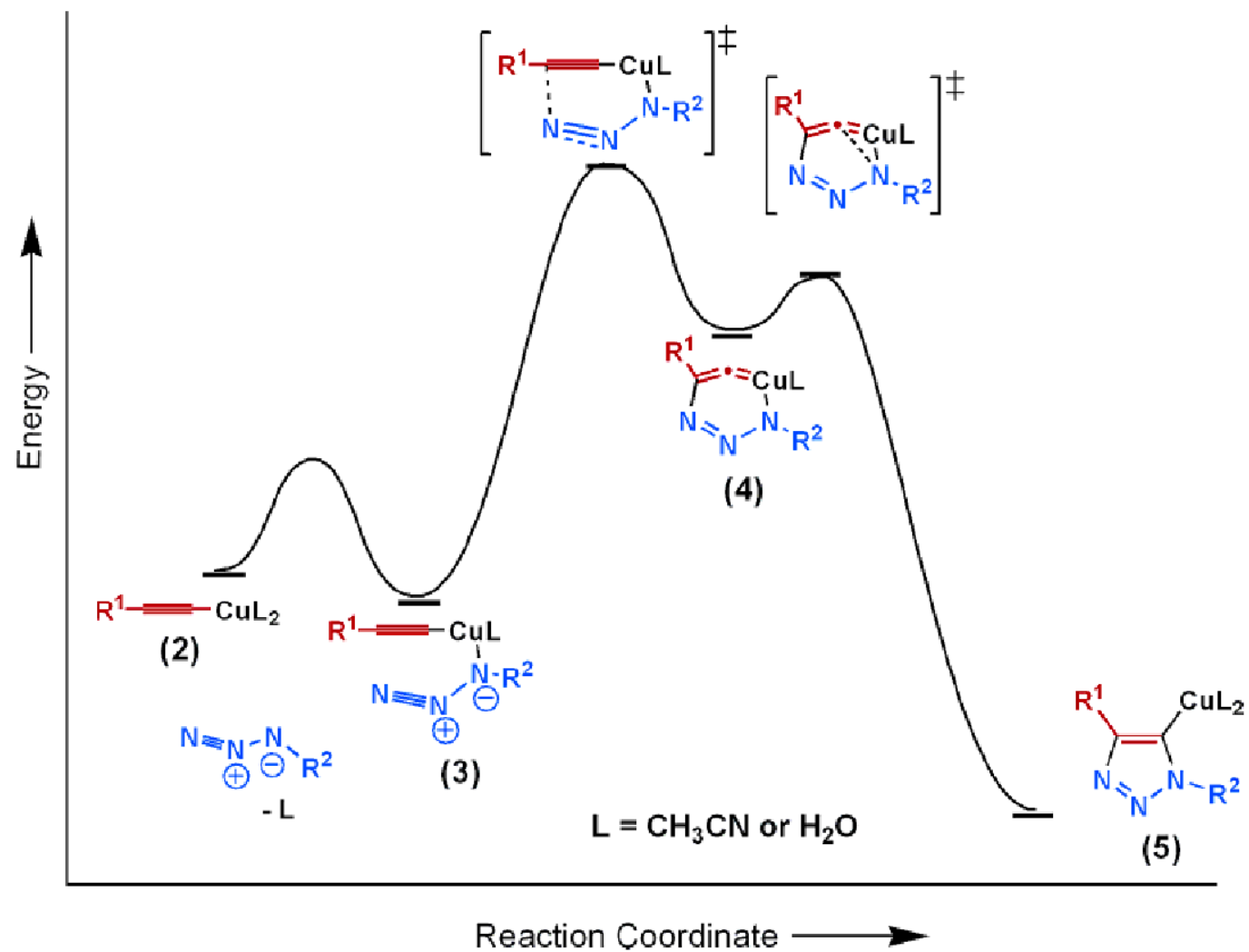


Bildung des Cu-Acetylids:



C. Cycloadditionen - C.2. 1,3-dipolare Cycloaddition

Sharpless et al., *JACS* **2005**, 210.

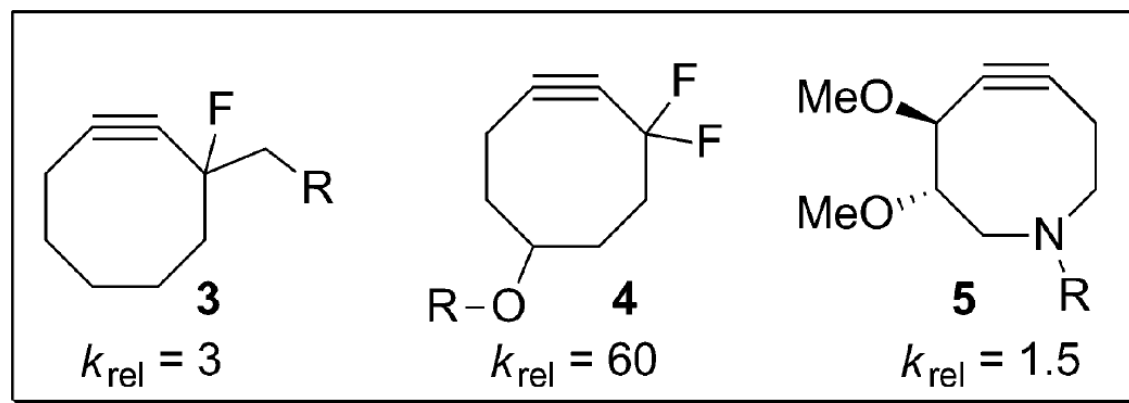
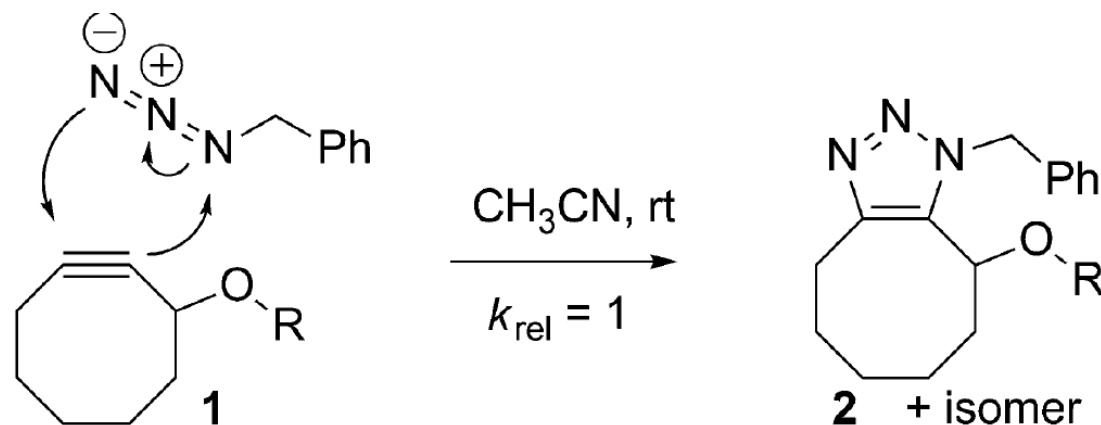


C. Cycloadditionen - C.2. 1,3-dipolare Cycloaddition

Cu-freie Click-Reaktion mit ring-gespannten Alkinen

HOMO des Azids + LUMO des Alkins:

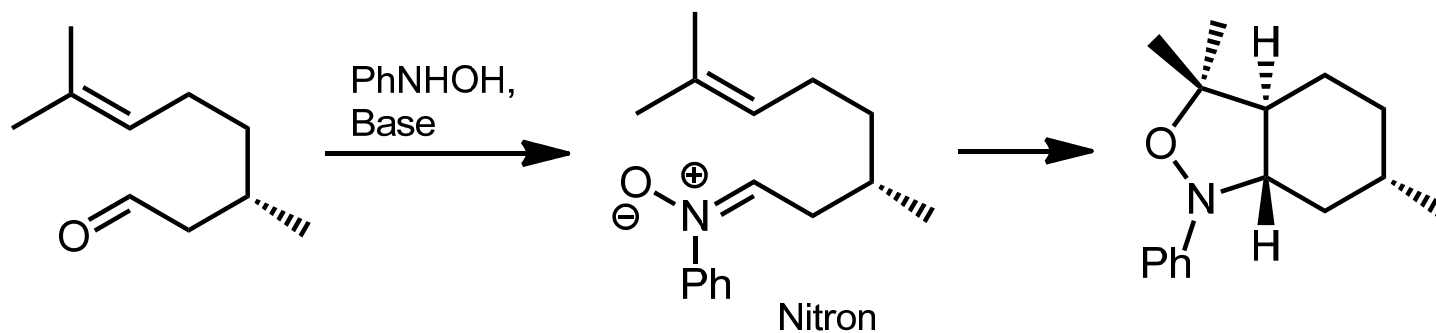
elektronenziehende Substituenten erniedrigen LUMO (k : Geschw.-Konst. 2. Ordnung)



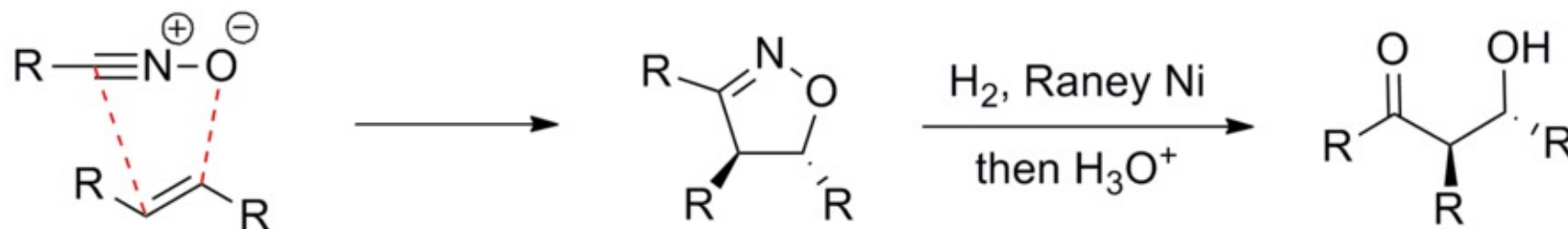
aus: Bertozzi et al., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 1272.

C. Cycloadditionen - C.2. 1,3-dipolare Cycloaddition

Diastereoselektivität: Sterischer Einfluss größer als bei Diels-Alder-Reaktionen



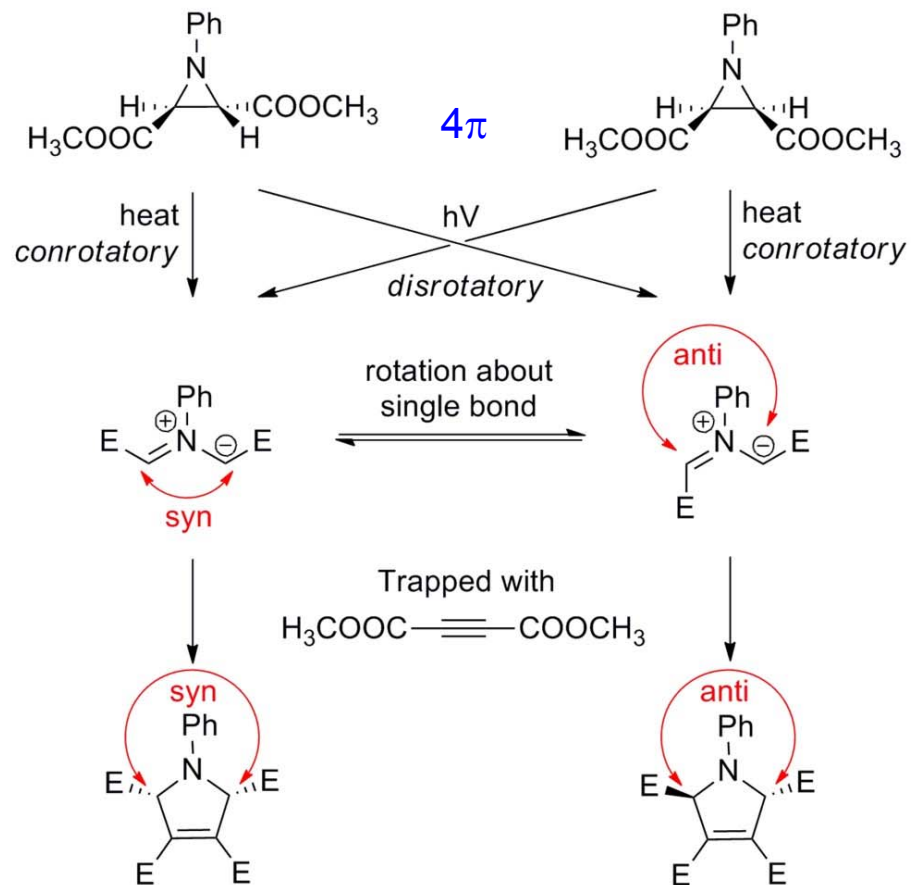
1,3-dipolare Cycloaddition mit Nitriloxiden: "maskierte Aldoladdition"



C. Cycloadditionen - C.2. 1,3-dipolare Cycloaddition

Stereospezifität nachweisbar durch Abfangen mit reaktivem Dipolarophil

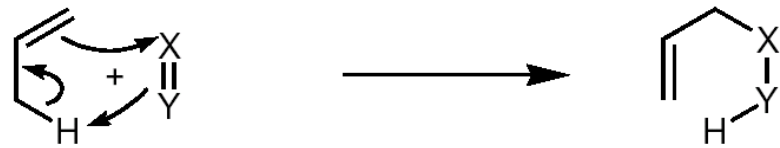
Retention with respect to the 1,3-dipole



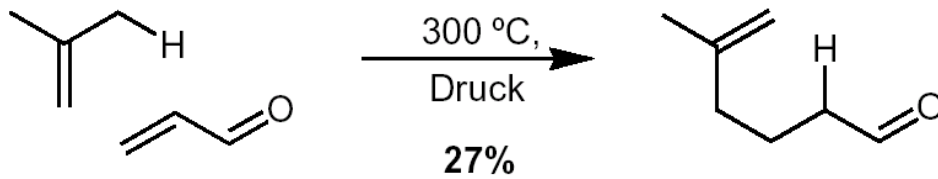
Dipolarophile	Rate of cycloaddition	% non-stereospecific product yield
<chem>EtO2C-N=N-CO2Et</chem>	fast	6
<chem>MeO2C-CH=CH-CO2Me</chem>		9
<chem>EtO2C-C=C-CO2Et</chem>		25
<chem>C12CC3C1C=CC23</chem>		45
<chem>C1=CCCC=C1</chem>		83
<chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem>		100

↓ slow

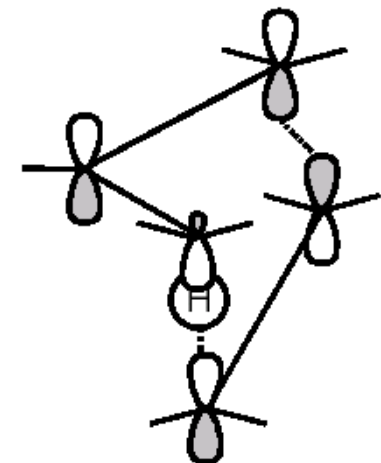
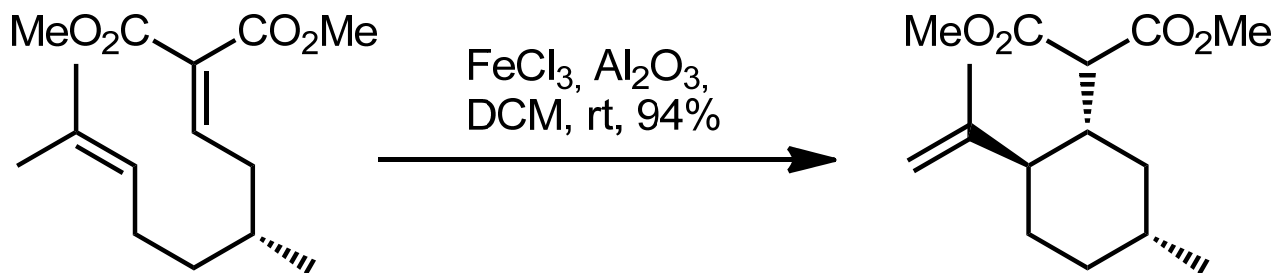
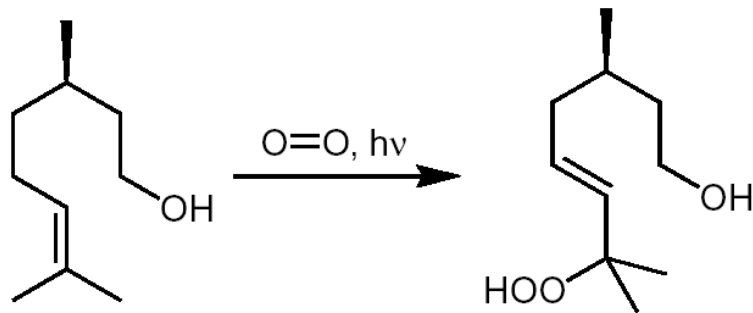
C. Cycloadditionen - C.3. En-Reaktion



Addition eines π -Systems an ein Allylsystem



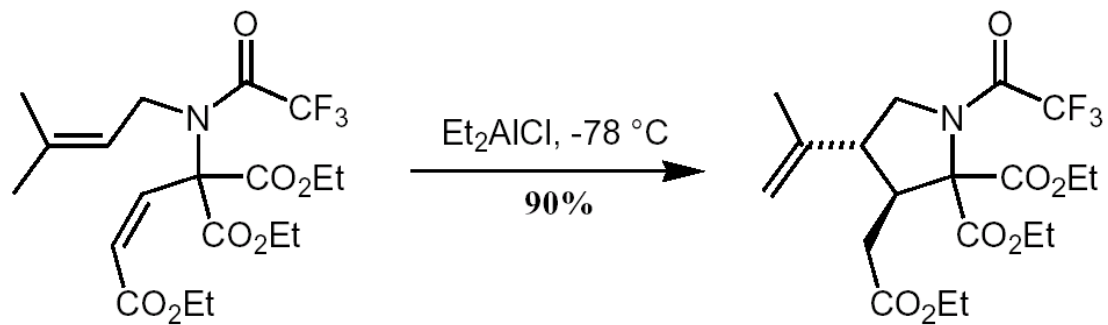
höhere Aktivierungsenergie als DAR, da σ -Bindung gespalten wird.



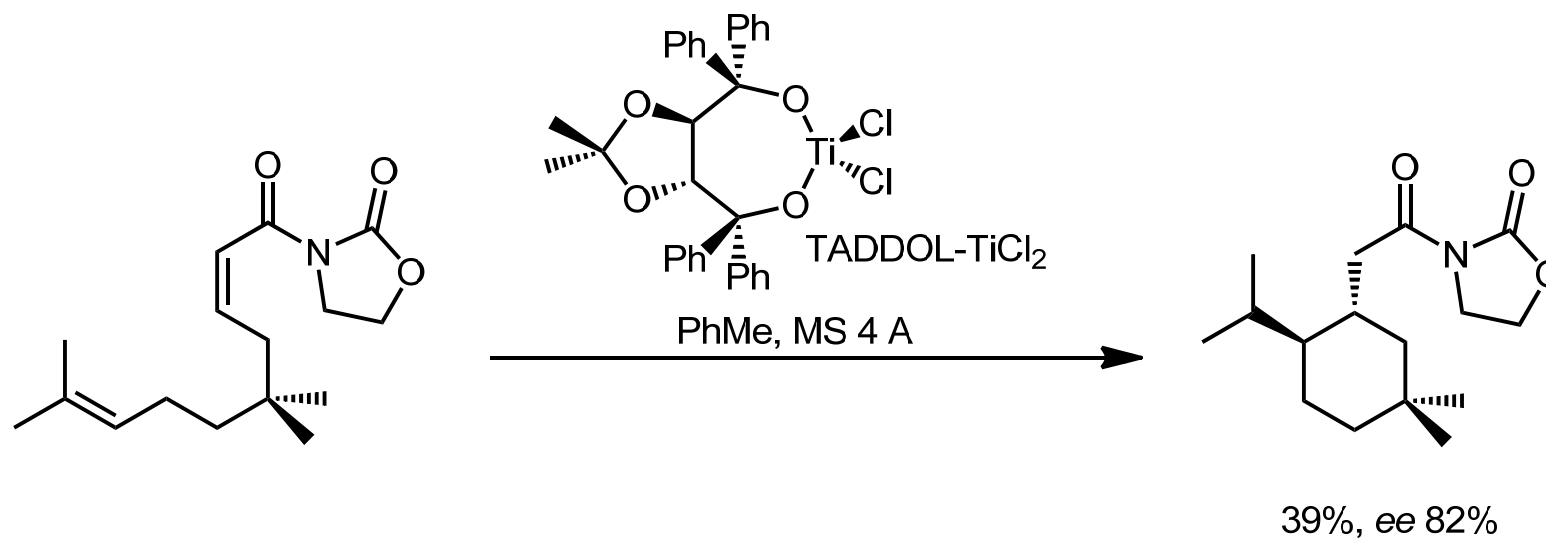
CHC: ca. 156°

C. Cycloadditionen - C.3. En-Reaktion

Lewis-Säure-beschleunigte En-Reaktionen

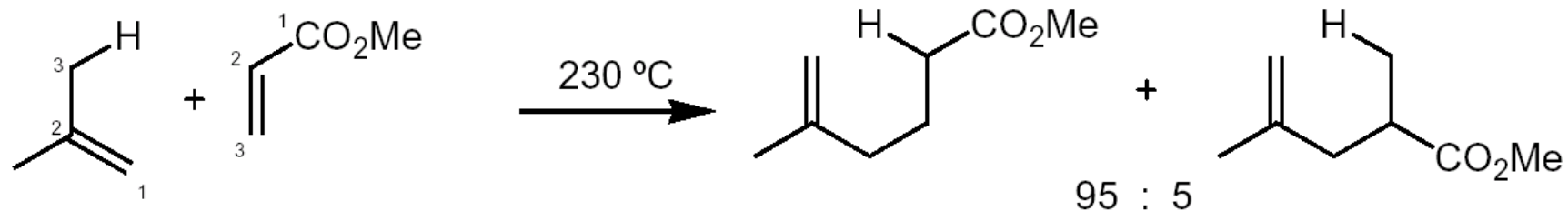


enantioselektiv:

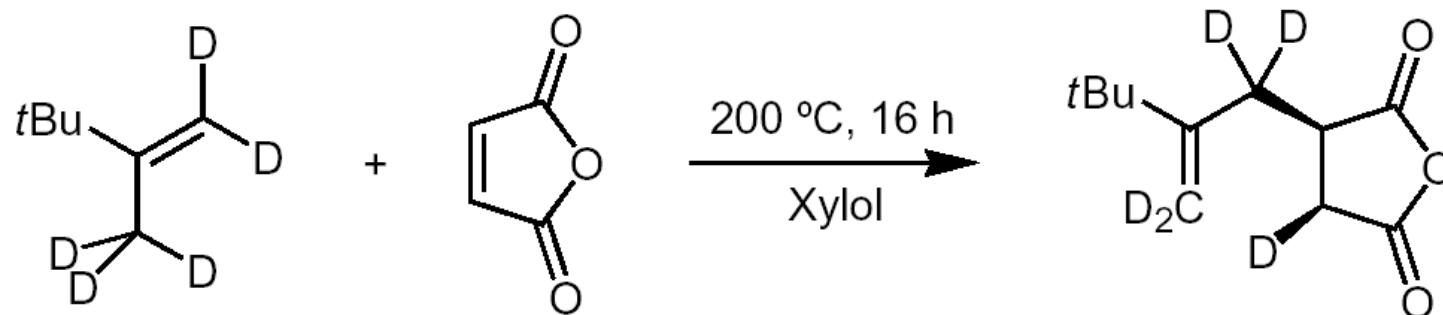


C. Cycloadditionen - C.3. En-Reaktion

Regioselektivität: Hydrid wird auf die elektronenreichere Position übertragen.

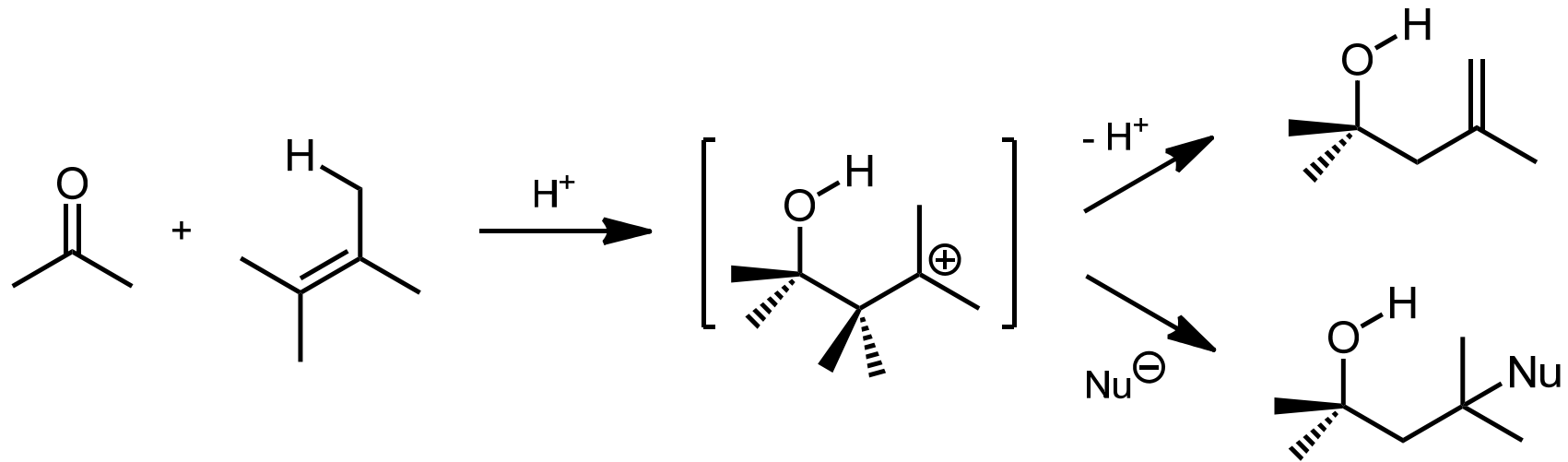


Stereoselektivität: *cis*-Addition

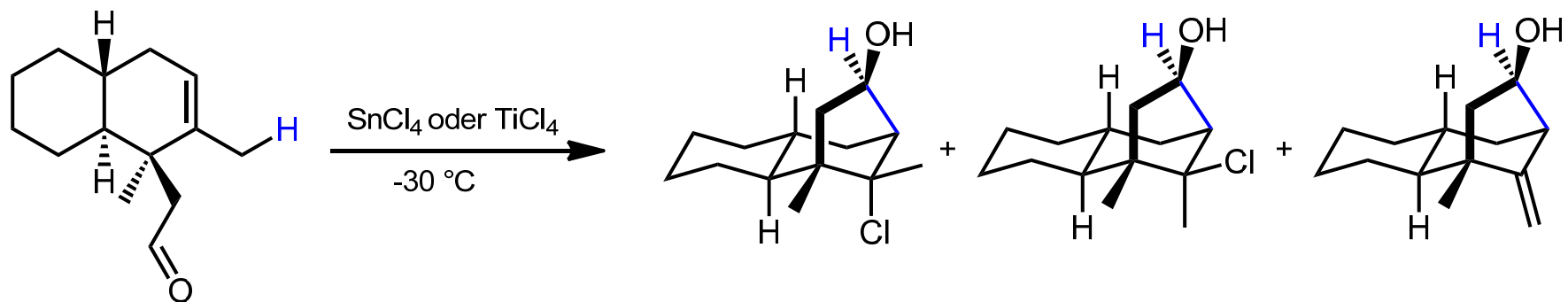


C. Cycloadditionen - C.3. En-Reaktion

Säurekatalysierte Carbonyl-En-Reaktion (*Prins*-Reaktion)



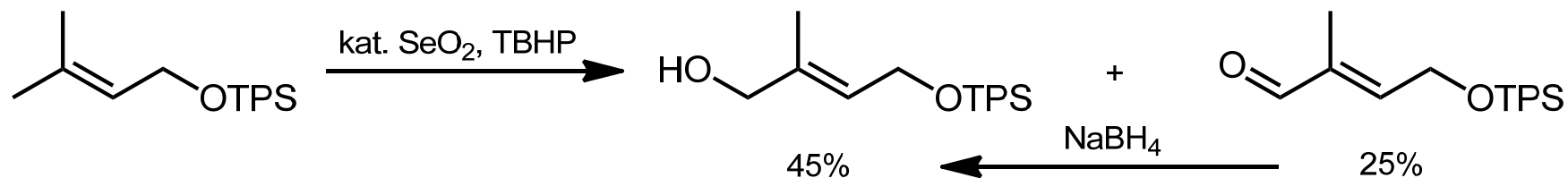
Lewis-Säure-katalysiert, z. B.:



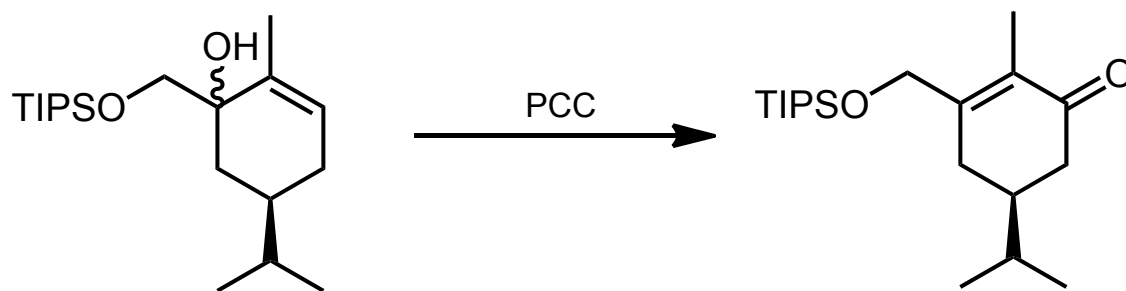
C. Cycloadditionen - C.3. En-Reaktion

"Perizyklische Oxidationsreaktionen": Mechanismen?

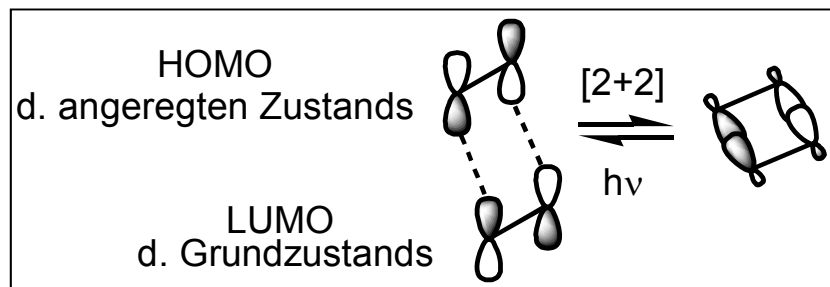
Riley-Oxidation



Ohne En-Reaktion:



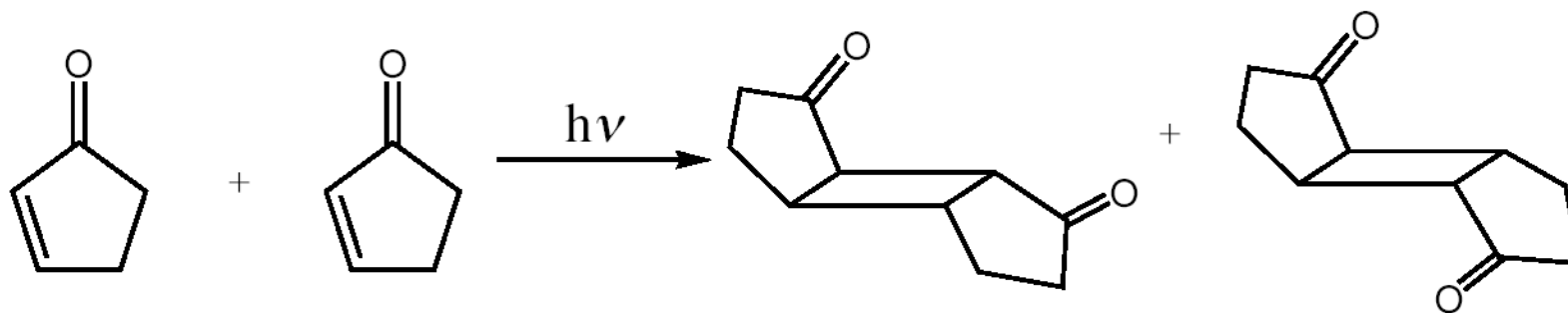
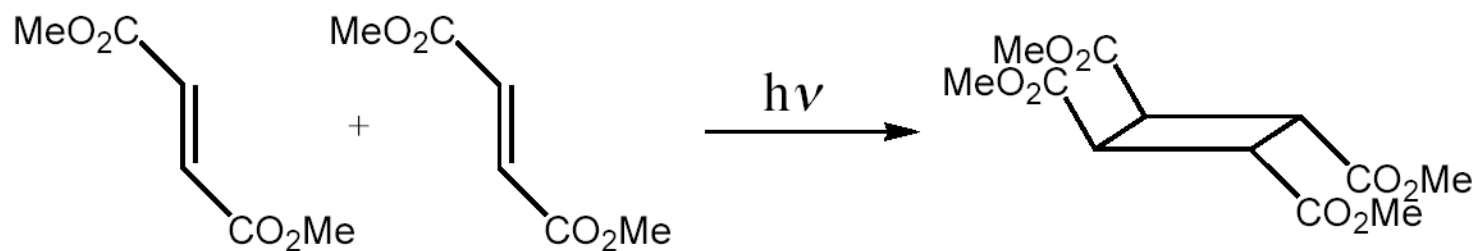
C. Cycloadditionen - C.4. [2+2]-Cycloadditionen



"4ntas"

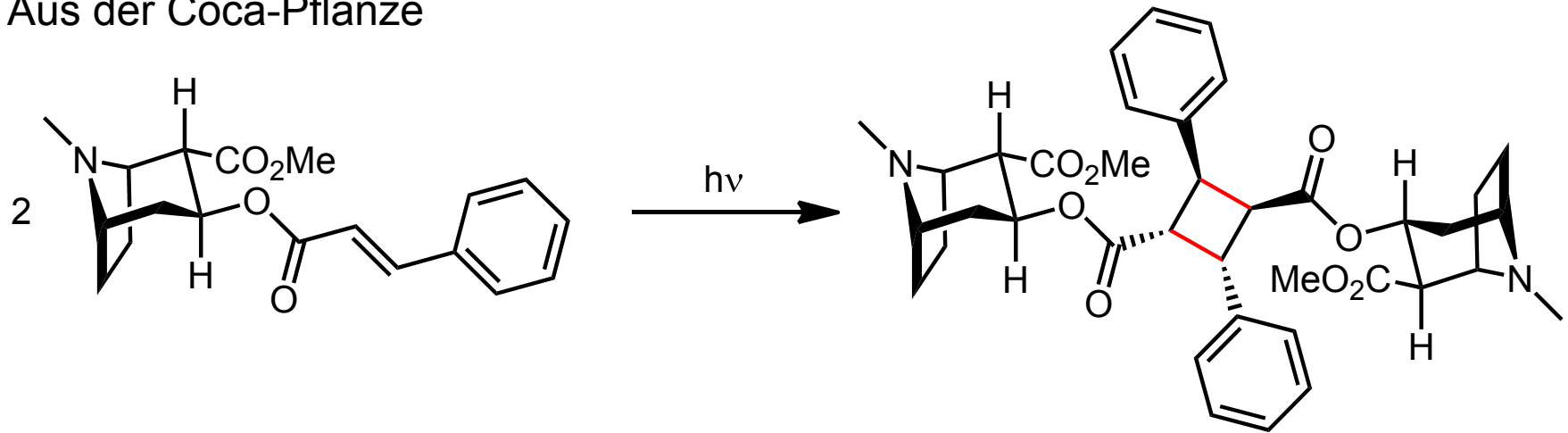
hier: 4n, photochem., supra, supra

Kombination (a, s) sterisch gehindert
(außer bei Ketenen (s. u.!))



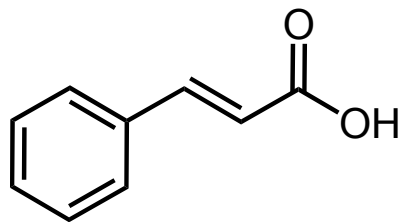
C. Cycloadditionen - C.4. [2+2]-Cycloadditionen

Aus der Coca-Pflanze

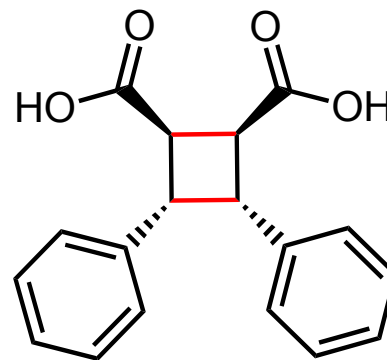


"Cinnamoylcocain"
Cocain: Benzoyl statt Cinnamoyl

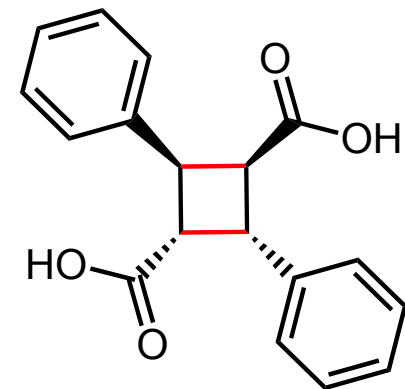
α -Truxillin



Zimtsäure



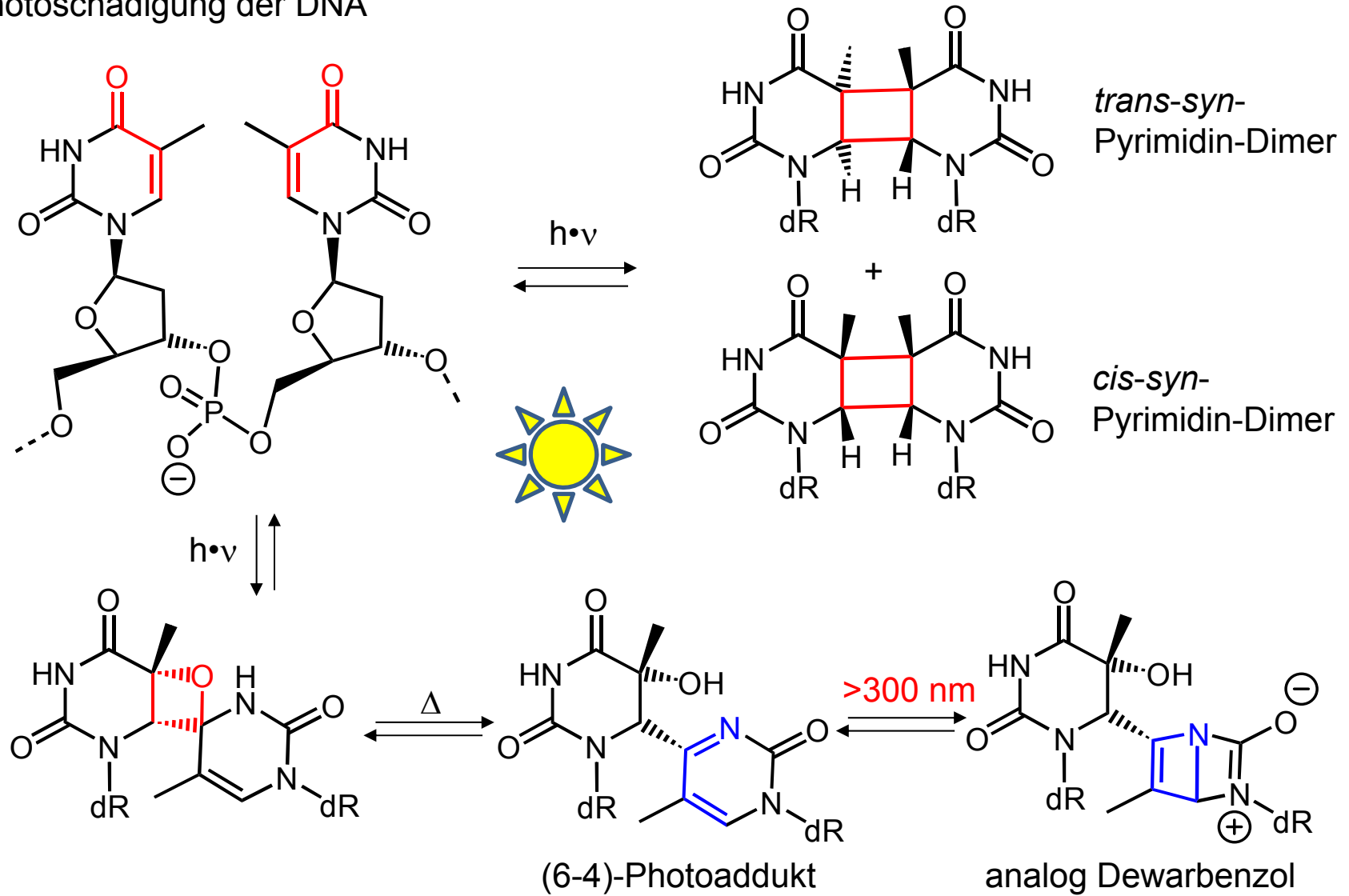
β -Truxinsäure



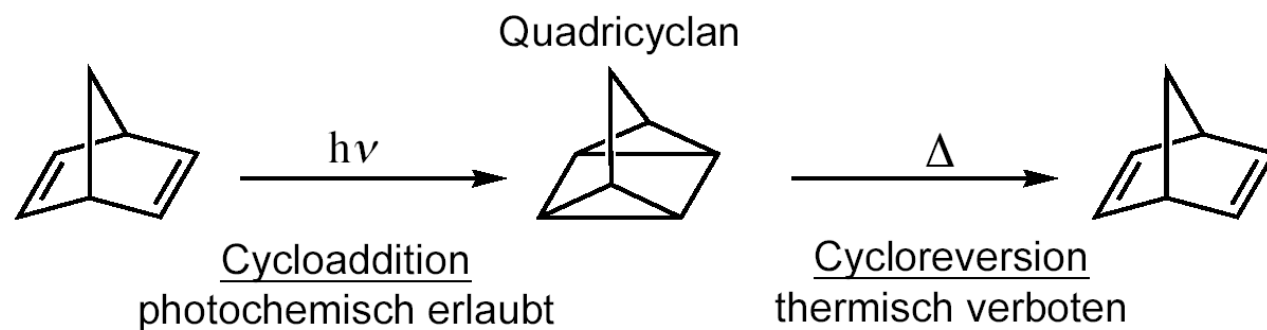
α -Truxillsäure

C. Cycloadditionen - C.4. [2+2]-Cycloadditionen

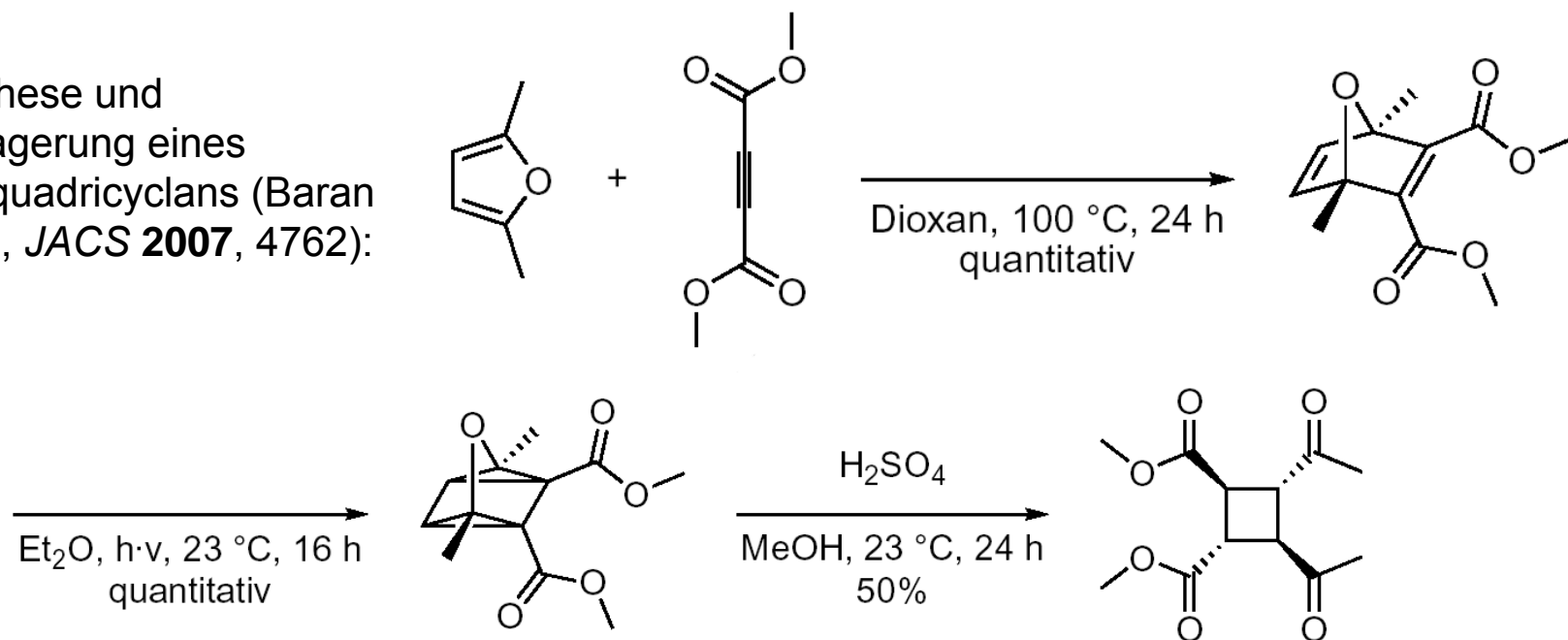
Photoschädigung der DNA



C. Cycloadditionen - C.4. [2+2]-Cycloadditionen

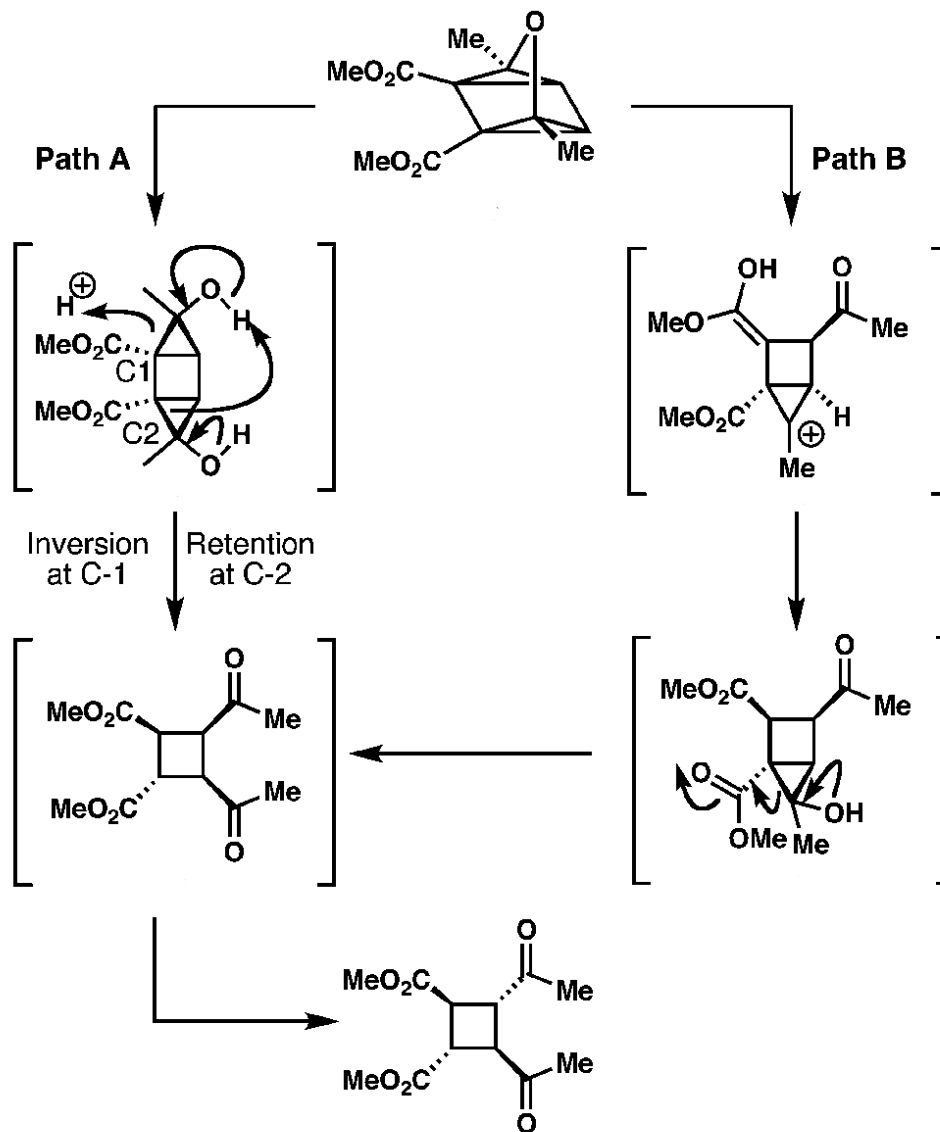
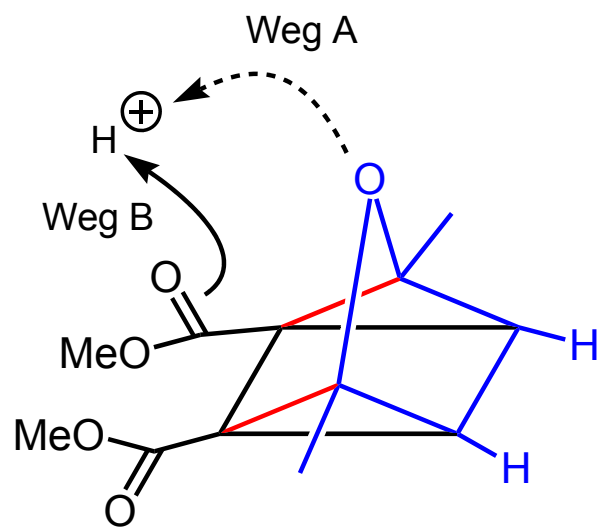


Synthese und Umlagerung eines Oxaquadricyclans (Baran et al., *JACS* **2007**, 4762):



C. Cycloadditionen - C.4. [2+2]-Cycloadditionen

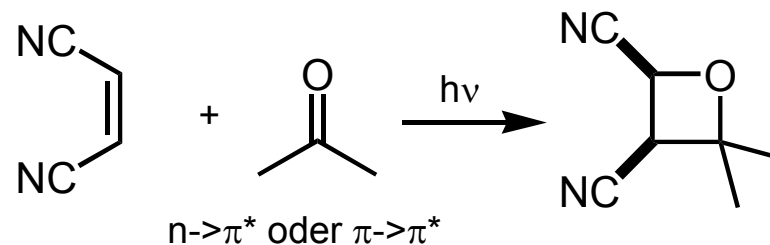
Vorschläge zum Mechanismus
(Baran et al., *JACS* **2007**, 4762):



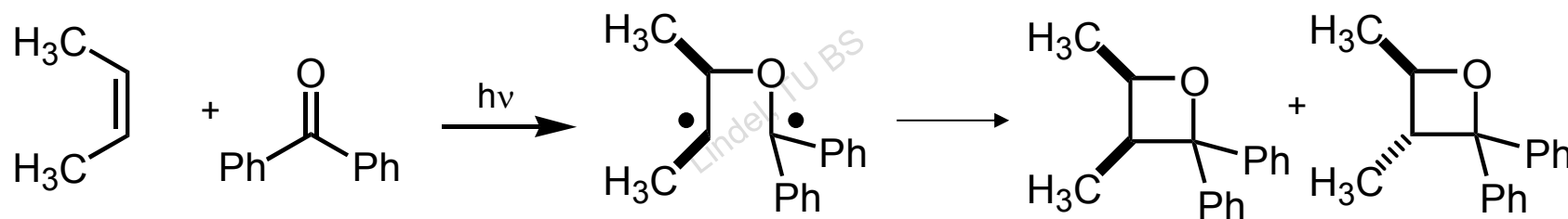
C. Cycloadditionen - C.4. [2+2]-Cycloadditionen

Paterno-Büchi-Reaktion

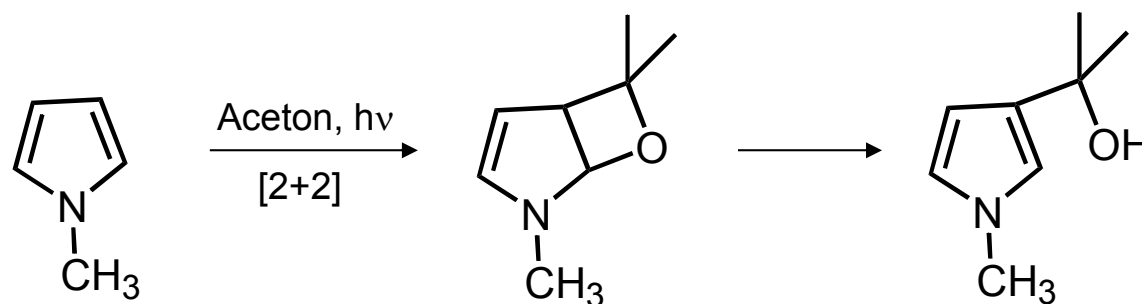
aliphatische Ketone: nahezu stereospezifisch



aromatische Ketone: diastereomere Produkte über 1,4-Diradikal-Intermediate, deren relative Stabilität auch die Regioselektivität bestimmt.

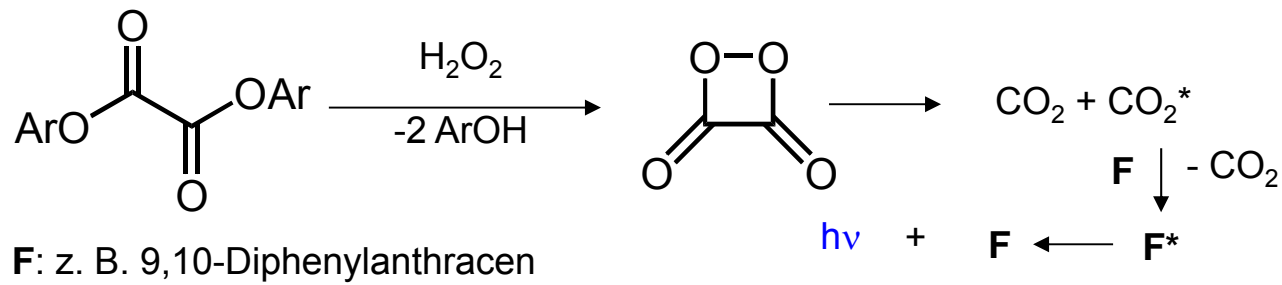
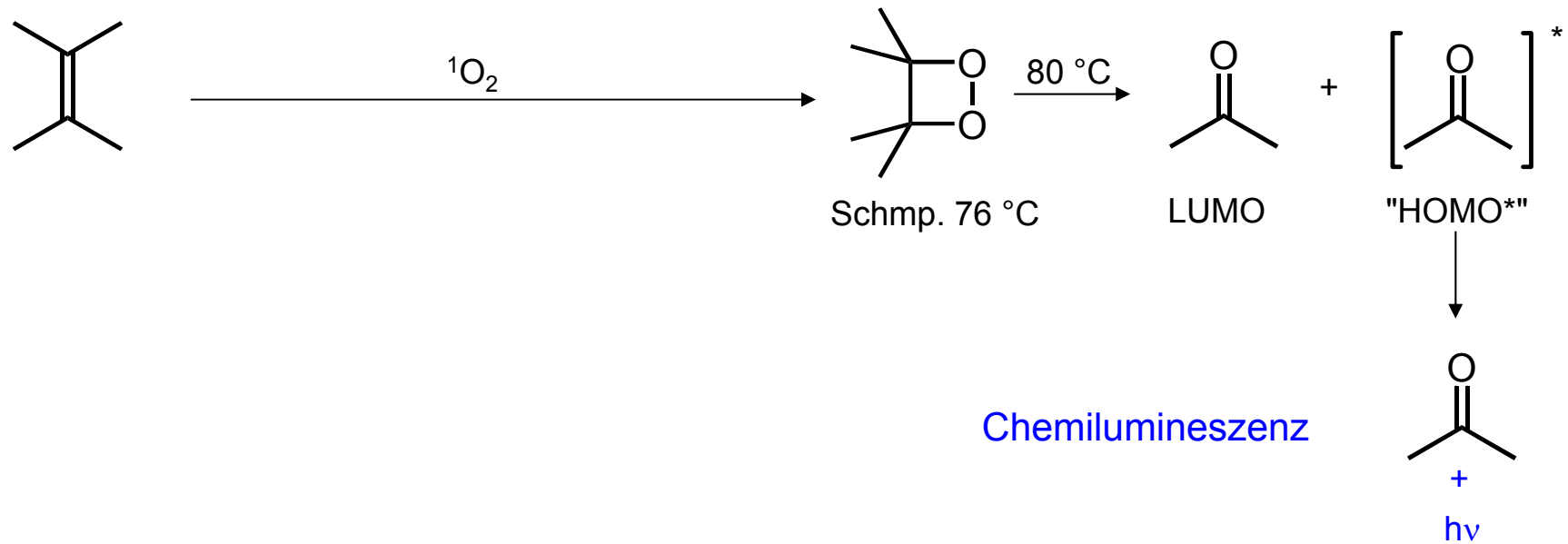


Paterno, *Gazz. Chim. Ital.* **1909**, 39, 341. Büchi et al., *JACS* **1954**, 4327.



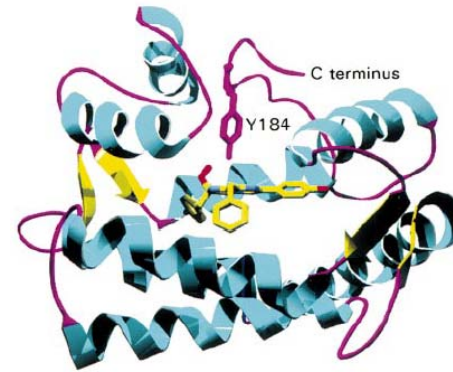
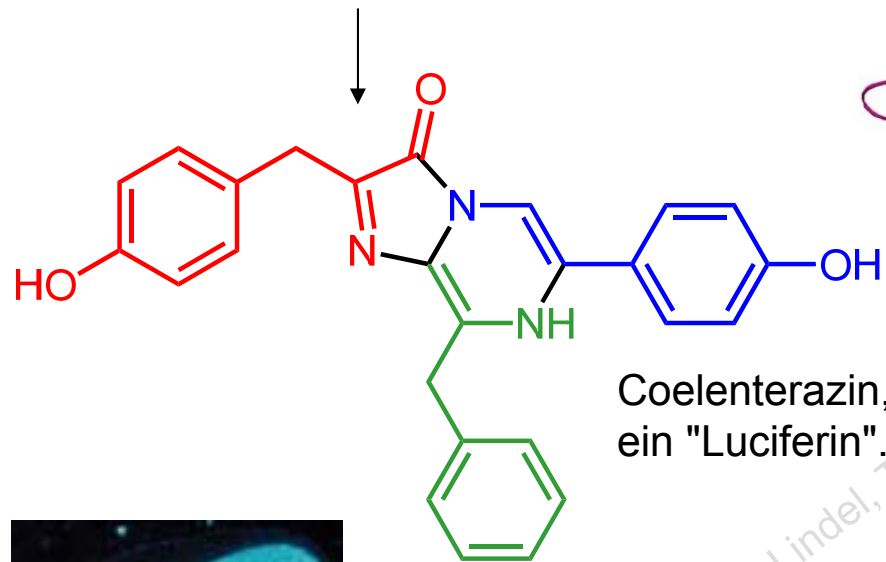
C. Cycloadditionen - C.4. [2+2]-Cycloadditionen

Cycloreversion unter Lichtemission:



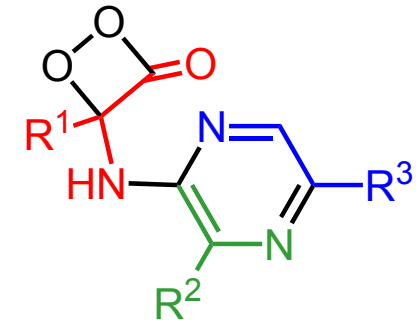
C. Cycloadditionen - C.4. [2+2]-Cycloadditionen

Cycloreversion



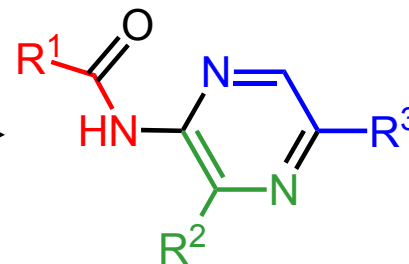
Shimomura et al.,
Nature **2000**, 405, 372.

1) Ca^{2+}
2) Luciferase
 O_2
via Hydroperoxid



$-\text{CO}_2$

mögl. Mech.
s. *JACS* **2005**, 8667.



Coelenteramid*

\uparrow^*

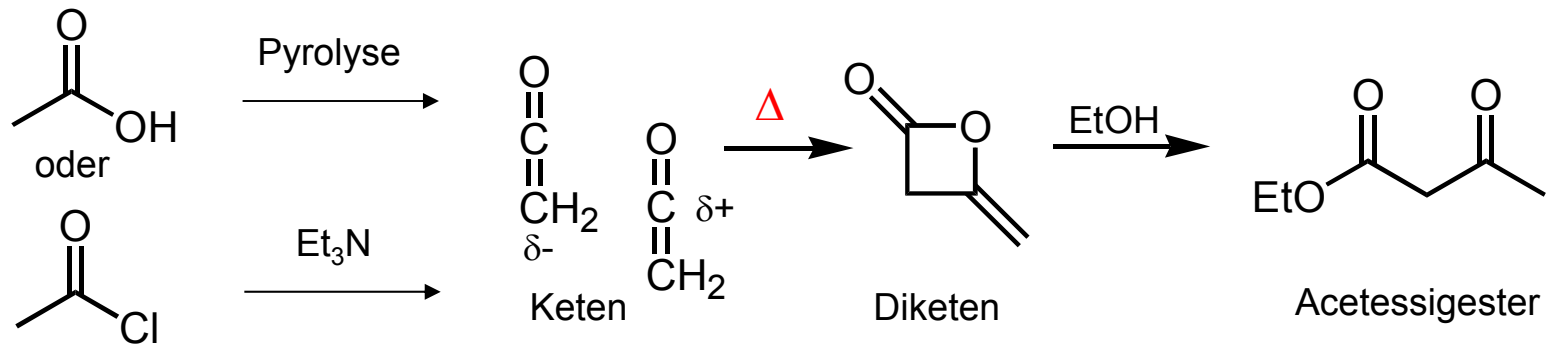
aequorin blue light
 λ_{max} 486 nm

Imidazolopyrazin Coelenterazin,

z. B. in der Qualle *Aequorea* sp..

C. Cycloadditionen - C.4. [2+2]-Cycloadditionen

Sonderfall Keten: [2+2]-Cycloaddition auch thermisch

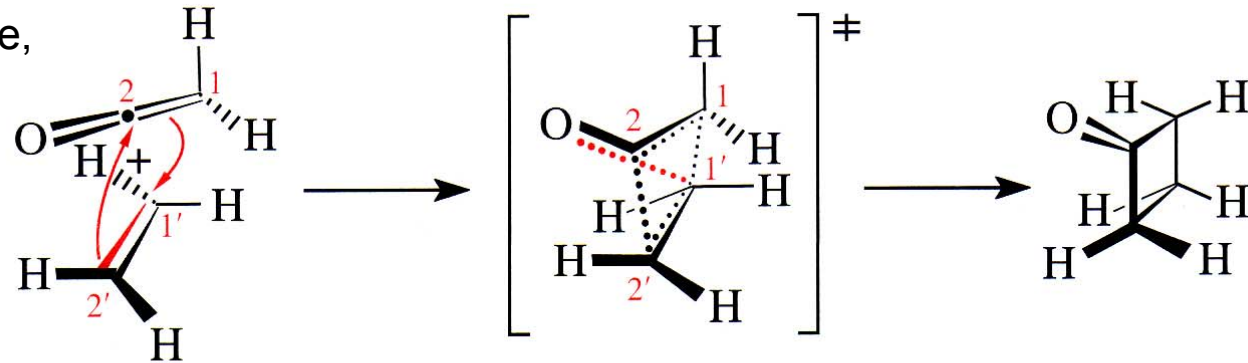


C. Cycloadditionen - C.4. [2+2]-Cycloadditionen

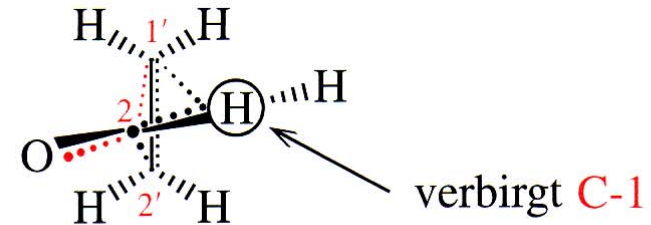
Keten reagiert schnell,
anders als normale Olefine,

unter therm. Bed.

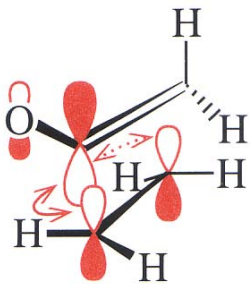
4n t supra/antara!



ist identisch mit

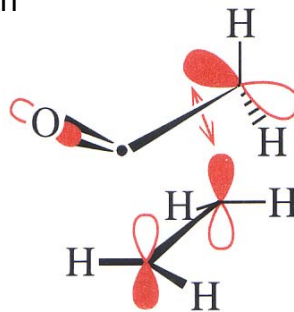


aus: Brückner, Reaktionsmechanismen



$LU_{\text{Keten}}/HO_{\text{Ethylen}}$

$$E_{HO, \text{Ethylen}} - E_{LU, \text{Keten}} = -1387 \text{ kJ/mol}$$



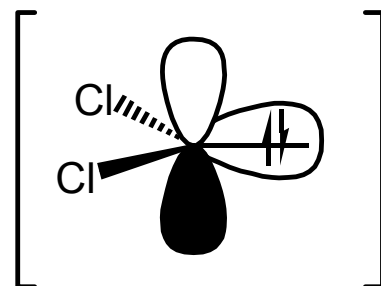
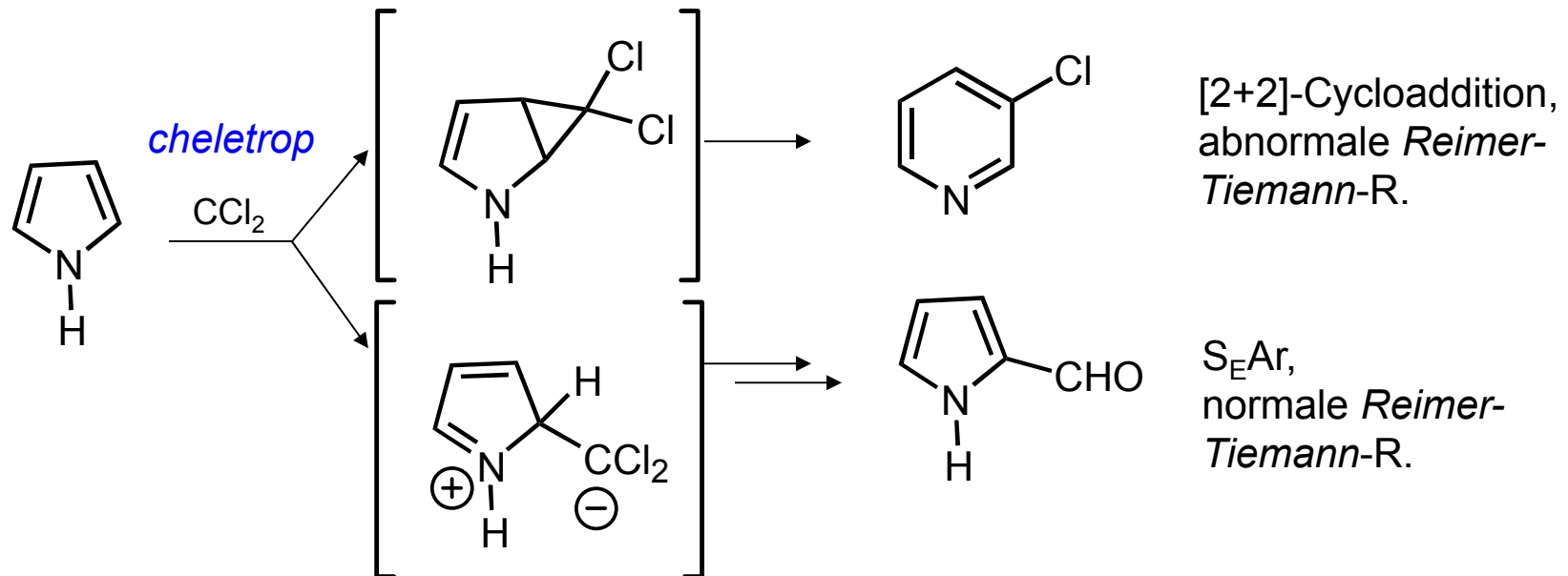
$HO_{\text{Keten}}/LU_{\text{Ethylen}}$

$$E_{HO, \text{Keten}} - E_{LU, \text{Ethylen}} = -1538 \text{ kJ/mol}$$

Grund: Beide HOMO/LUMO-WW stabilisieren stark.

besonders leicht: elektronenarmes Keten+ elektronenreiches Alken ("Ketenophil")

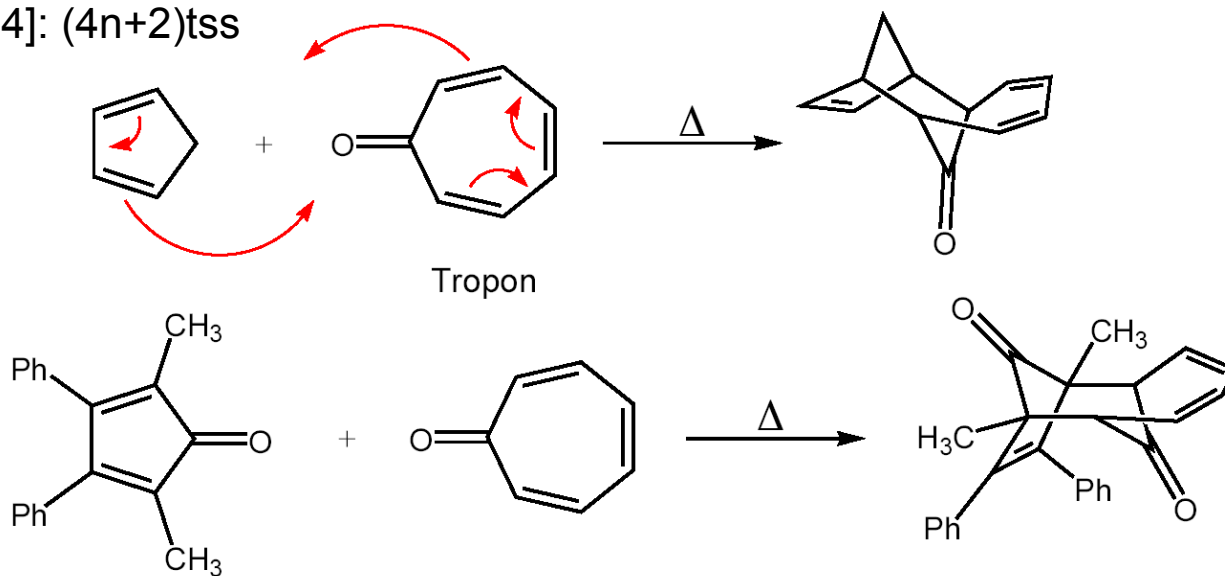
C. Cycloadditionen - C.4. [2+2]-Cycloadditionen



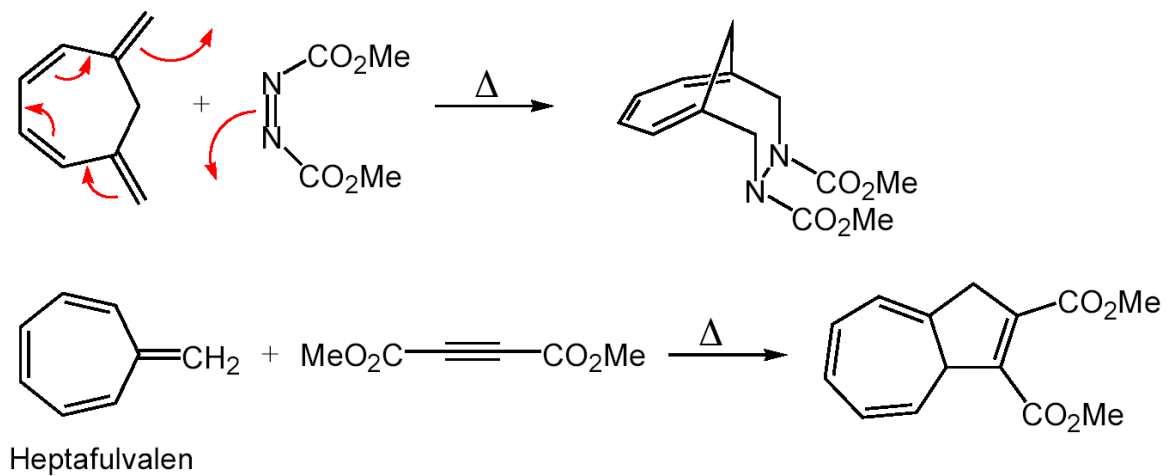
Dichlorcarben:
 Singulettcarben,
 "Elektronenpaar in
 einem der sp^2 -AOs"

C. Cycloadditionen - C.5. Sonstige

[6+4]: (4n+2)tss



[8+2]: (4n+2)tss

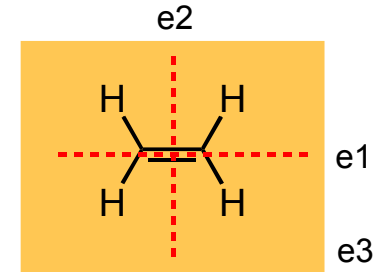


Anhang

MOs von Ethen

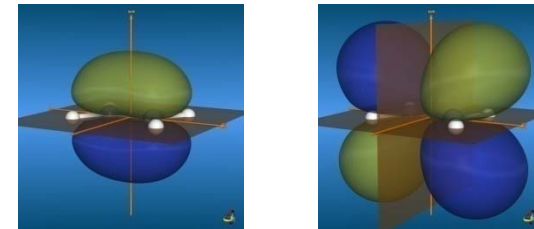
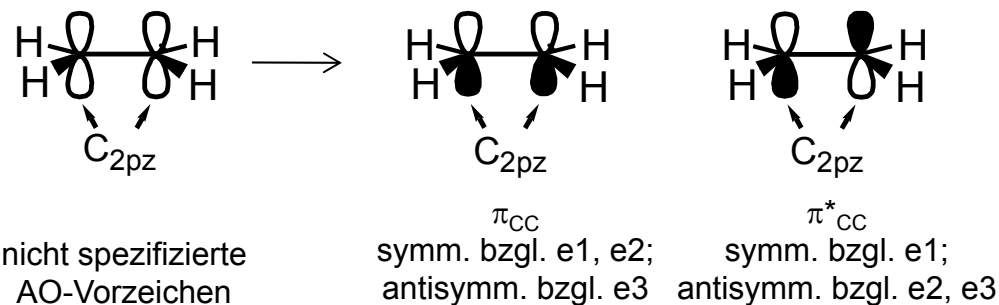
Schritt 1: $2 \times 4 \text{ AO}_C$, $4 \times 1 \text{ AO}_H \Rightarrow$ im Ethen 12 MOs

Schritt 2: Identifizierung der Symmetrieelemente: im Ethen 3 Spiegelebenen: 1 in der Molekülebene, 2 senkrechte



Schritt 3: Identifizierung kombinierbarer AOs

C_{2pz} -Orbitale können aussch. miteinander wechselwirken, da alles andere verboten ist (orthogonale C_{2px} -, C_{2py} -Orbitale; durch WW mit H_{1s} kein Energiegewinn ("produktiv/kontraproduktiv"). π_z (HOMO), π_z^* (LUMO).



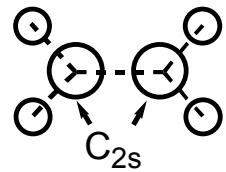
<http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immel>

Anhang

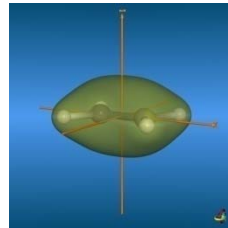
MO-Schema von Ethen

Schritt 4: C_{2s}-Beteiligung

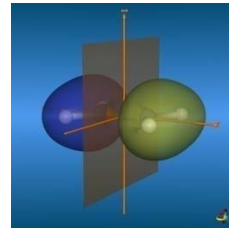
H_{1s}



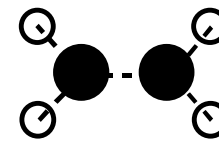
nicht spezifizierte
AO-Vorzeichen



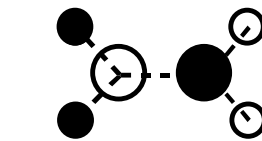
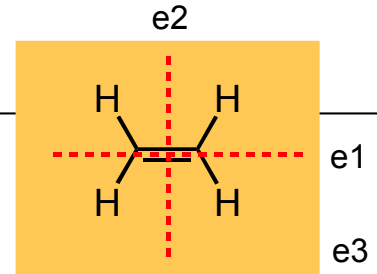
σ_1
symm. bzgl. e1, e2,
e3



σ_2
symm. bzgl. e1, e3;
antisymm. bzgl. e2



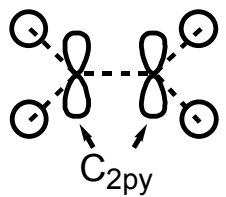
σ_3
symm. bzgl. e1, e3;
antisymm. bzgl. e2



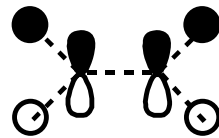
σ_4
symm. bzgl. e1, e3;
antisymm. bzgl. e2

Schritt 5: C_{2p_y}-Beteiligung (2p_y-Orbitale liegen *in der Zeichenebene*, nicht senkrecht.)

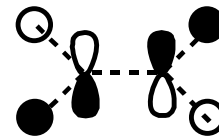
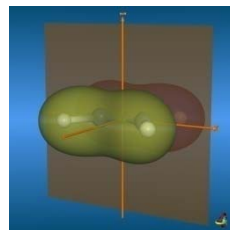
H_{1s}



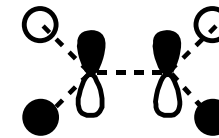
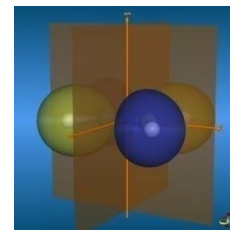
nicht spezifizierte
AO-Vorzeichen



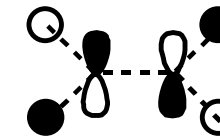
A, π'_{CH_2}



B, π'_{CH_2}



C, $\sigma^*_{CH_2}$



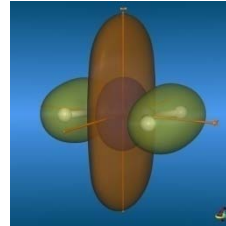
D, $\pi^*_{CH_2}$

<http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immell>

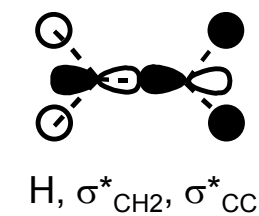
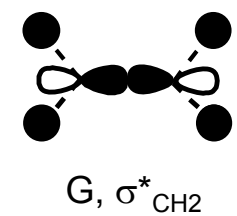
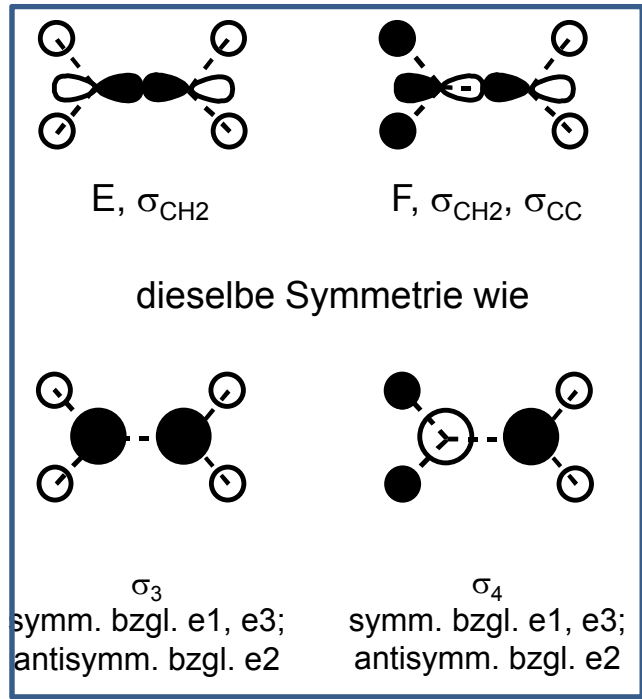
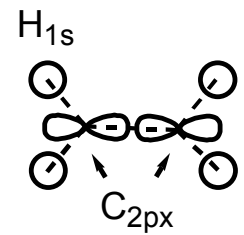
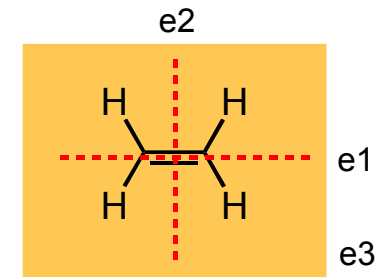
Anhang

MO-Schema von Ethen

<http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immel>

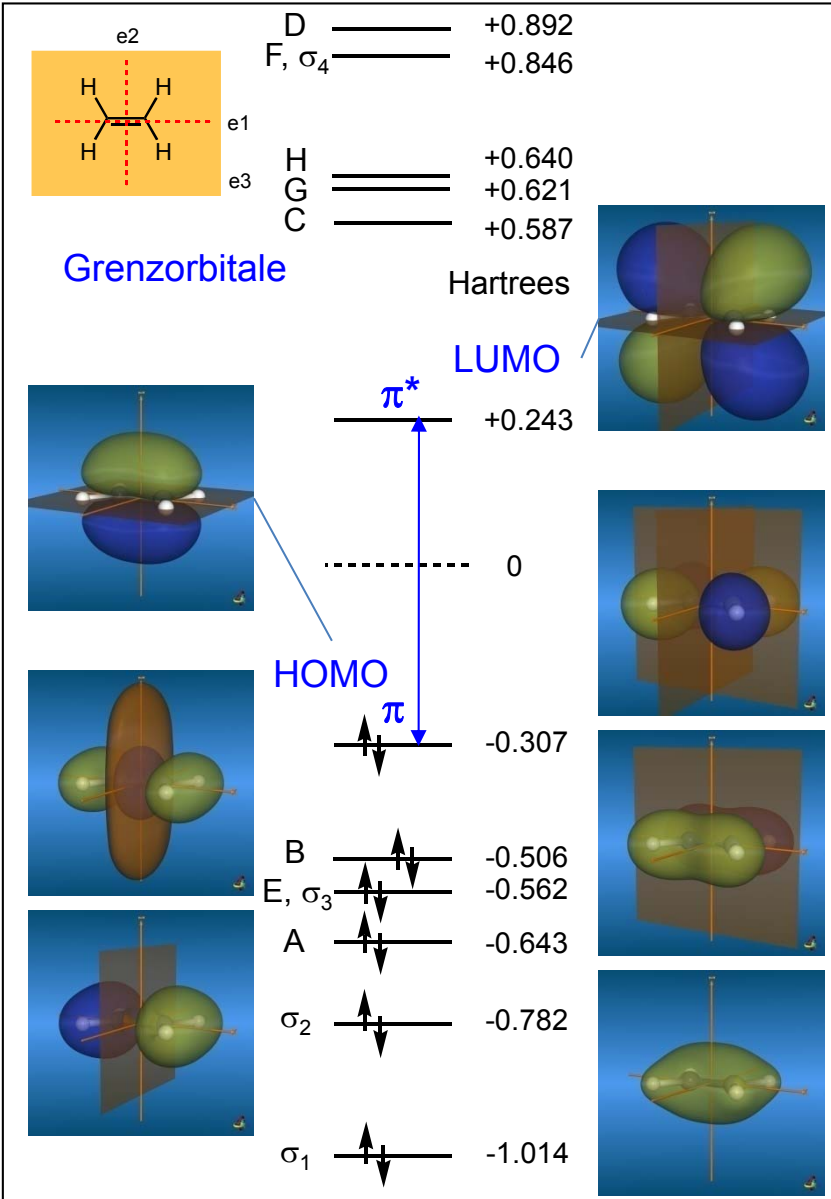


Schritt 6: C_{2px}-Beteiligung



Es ist nur jeweils 1 MO mit derselben Symmetrie zu berücksichtigen
=> 12 statt 14 MOs.

Anhang



Für perizyklische Reaktionen spielen nur die **Grenzorbitale** (engl. frontier molecular orbitals) eine Rolle:

LUMO: lowest unoccupied molecular orbital
HOMO: highest occupied molecular orbital

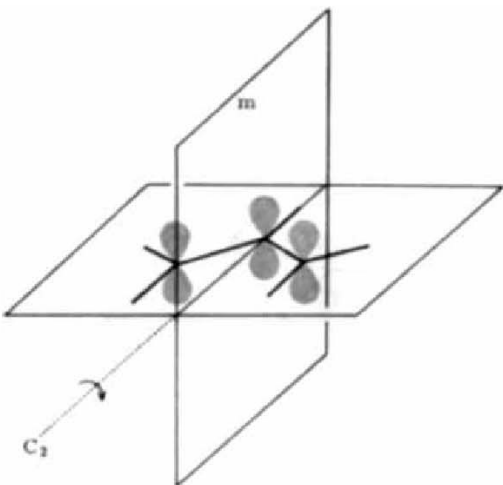
Energie der MOs:

E.-Diff. zw. σ - und σ^* -MOs
 > E.-Diff. zw. π - und π^* -MOs

E. der MOs steigt mit steigender Zahl von Knotenflächen.

Für weitere Reihung Rechnung nötig.

<http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immell>



MO		m	C_2
π^*		—	S
n		—	A
π		—	S

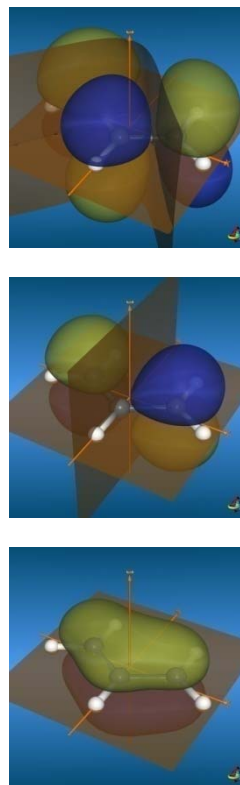
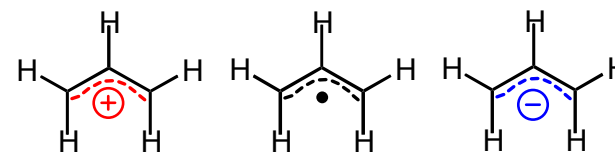


Abb. 2. π -Molekülorbitale des Allylsystems. A = antisymmetrisch, S = symmetrisch.

Allyl

3 π -MOs des Allylsystems.

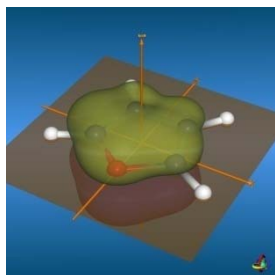
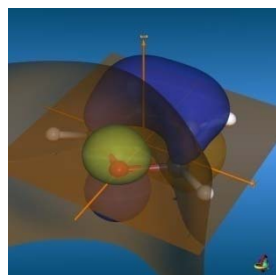
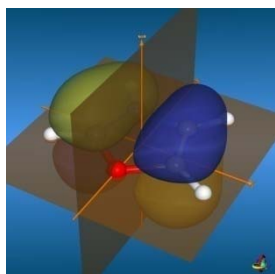
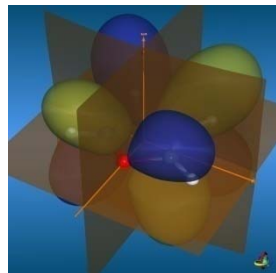
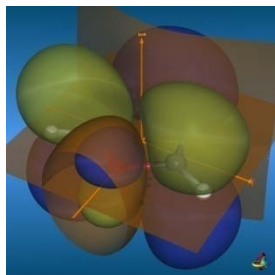
Das niedrigste Orbital (es ist im Allyl-Kation doppelt besetzt) hat keine weitere Knotenfläche. Das mittlere, nichtbindende Orbital (das im Allyl-Radikal einfach, im Anion zweifach besetzt ist) hat eine Knotenfläche, wodurch eine Beteiligung des 2p-Orbitals des mittleren C-Atoms ausgeschlossen ist (Spin- bzw. Elektronendichte 0 an C2).



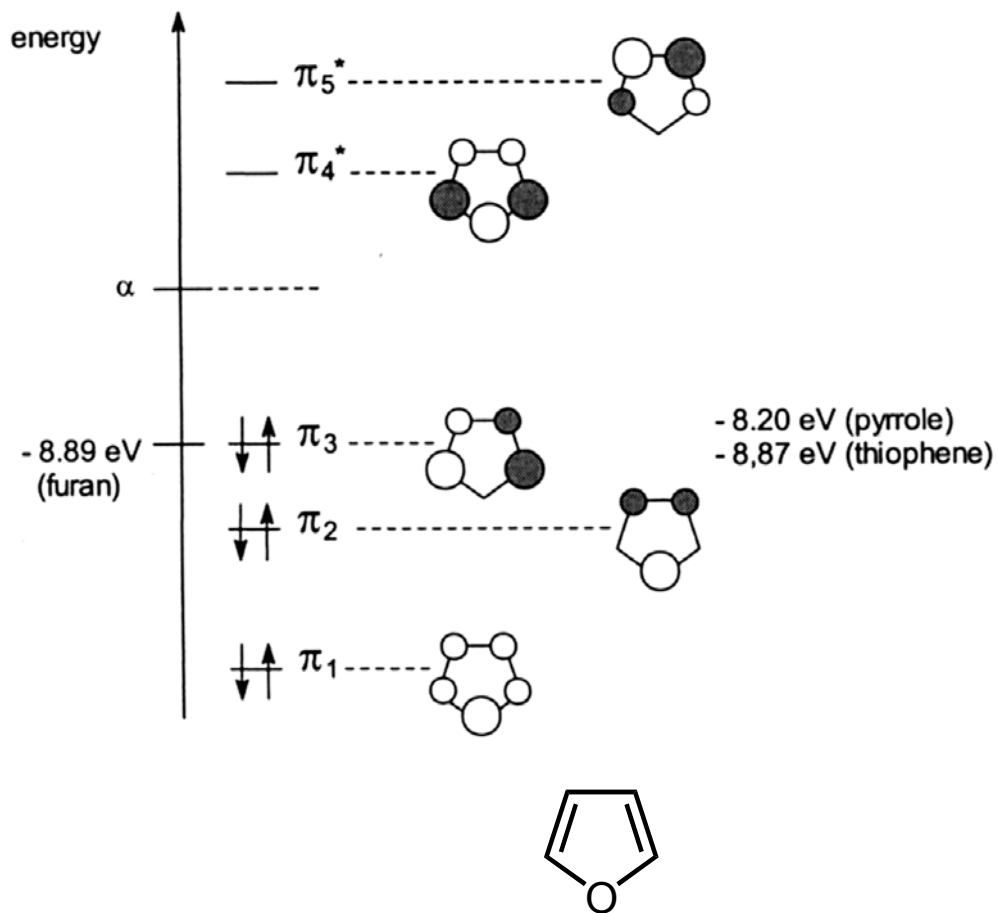
<http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immell>

Anhang

Furan



π -MO-Energieniveauschema von Furan



<http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immell>

Anhang

