

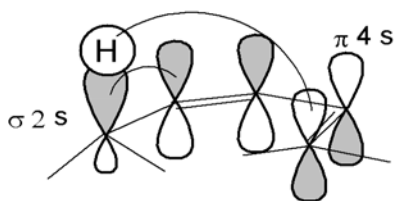
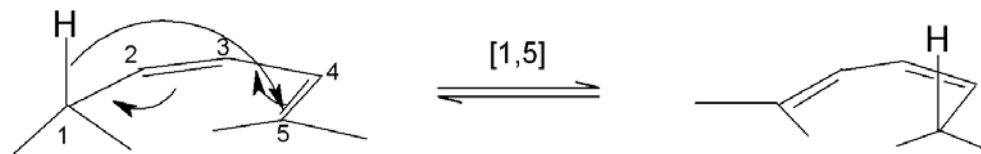
Perizyklische Umlagerungen

6.6.08

Sebastian Wandtke und Björn Sölter

Begriffserklärung:

- Perizyklische Reaktion:
Bedingung für eine perizyklische Reaktion ist eine zyklische Anordnung mit „aromatischem“ Übergangszustand. Es handelt sich hierbei um einen konzertierten Prozess.
Voraussetzung hierfür sind sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome und ein konjugiertes π -Elektronensystem.
Es gelten die Hückelregeln für Aromatizität, sodass das sich umlagernde Elektronensystem aus $4n+2$ Elektronen bestehen muss. Ausgenommen sind hier antarafaciale Umlagerungen. Hier muss das sich umlagernde Elektronensystem aus $4n$ -Elektronen bestehen.
- Umlagerung:
Unter einer Umlagerung versteht man eine intramolekulare Verschiebung eines Molekülfragmentes. Dies beinhaltet einen Bindungsbruch sowie eine neue Bindungsknüpfung.
- Suprafacial:
Als Beispiel dient eine [1,5]-H-Wanderung:

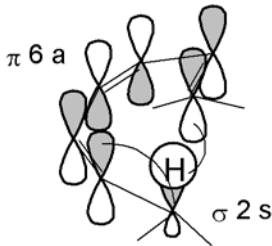
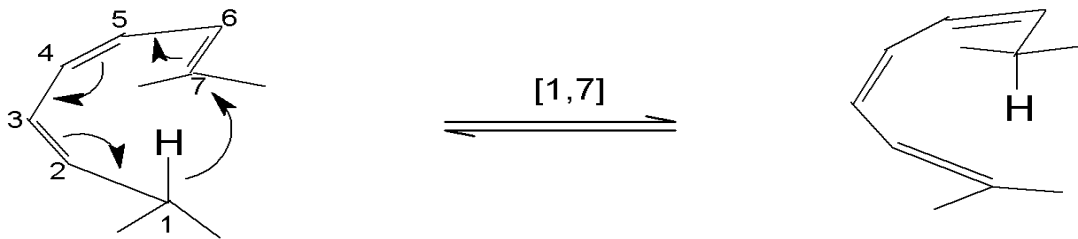


σ 2 s:
das abgehende H-Atom sowie
die Wechselwirkung mit dem π -System
erfolgt von der gleichen Seite
 π 4 s:
das ankommende H-Atom sowie
die Wechselwirkung des π -Systems erfolgt
von der gleichen Seite

σ , π bezeichnet die Art der betroffenen Bindung.
2 bzw. 4 stehen für die Anzahl der beteiligten Elektronen

Es handelt sich hierbei um eine suprafaciale Wanderung, da alle Anteile suprafacial sind.

- Antarafacial:
Als Beispiel dient eine [1,7]-H-Wanderung:



$\sigma 2 s$:
das abgehende H-Atom sowie
die Wechselwirkung mit dem π -System
erfolgt von der gleichen Seite

$\pi 6 a$:
das ankommende H-Atom sowie
die Wechselwirkung des π -Systems erfolgt
auf der gegenüberliegenden Seite

Es handelt sich hierbei um eine antarafaciale Wanderung, da das Wasserstoffatom von der einen Seite des Moleküls auf die andere Seite des π -Systems wandert.

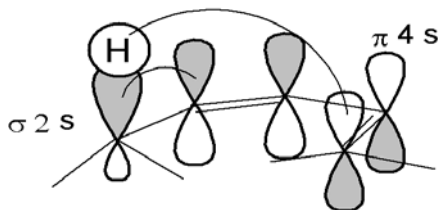
Woodward-Hoffmann-Regeln:

thermisch:

Eine perizyklische Umlagerung im Grundzustand ist dann symmetrie-erlaubt, wenn die Summe der $(4q+2)s$ und $(4r)a$ Elektronen ungerade ist.

photochemisch:

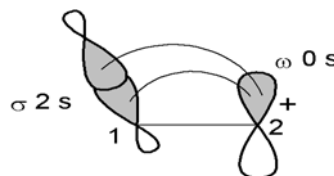
Eine perizyklische Umlagerung im ersten angeregten Zustand ist dann symmetrie-erlaubt, wenn die Summe der $(4q+2)s$ und $(4r)a$ Elektronen gerade ist.



$(4q+2)s$:	1
$(4r)a$:	0
Summe:	1

→ thermisch symmetrie-erlaubt

Wagner-Meerwein-Umlagerung:

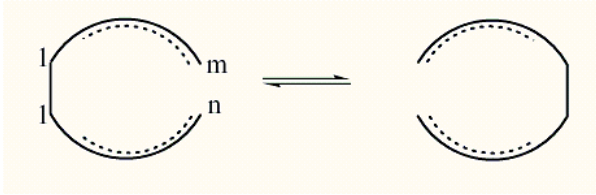


Bei der Wagner-Meerwein-Umlagerung handelt es sich um eine [1,2]-suprafaciale C-Wanderung.

Anionische suprafaciale [1,2]-Kohlenstoff Wanderungen sind nach den Woodward-Hoffmann-Regeln verboten.

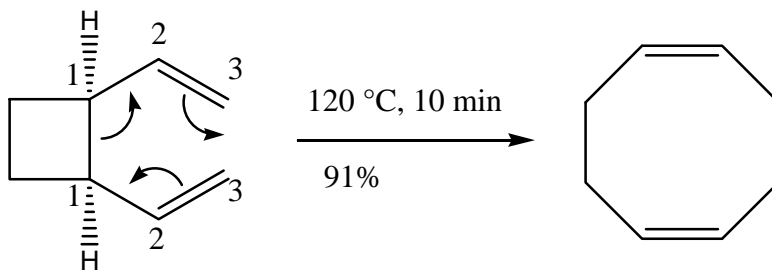
[m,n]-Umlagerungen:

Allgemein lassen sich [m,n]-Umlagerungen wie folgt formulieren:



Cope-Umlagerung:

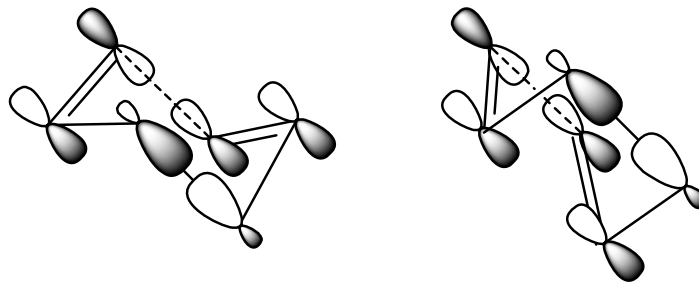
Hierbei handelt es sich um eine [3,3]-Umlagerung, an der nur Kohlenstoffatome beteiligt sind.



Triebkraft dieser Beispielreaktion ist das Auflösen der Ringspannung im Vierring.

Konformation:

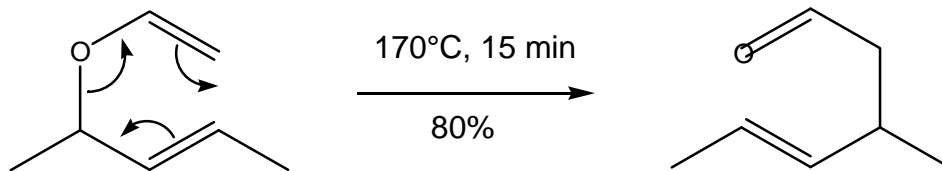
Allgemein verläuft die Umlagerung über einen Sessel-förmigen Übergangszustand:



Der Boot-förmige Übergangszustand wird aufgrund von Wechselwirkungen der p-Orbitale der C-2-Atome nicht durchlaufen.

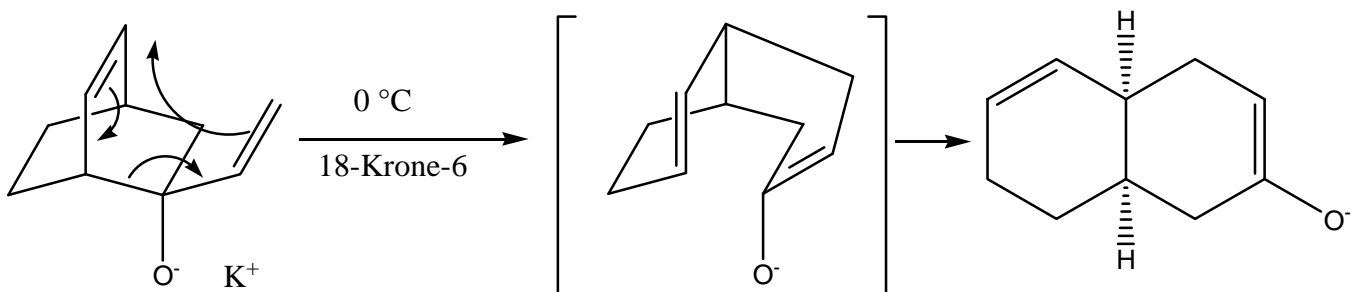
Claisen-Umlagerung:

Im Unterscheid zur Cope-Umlagerung ist hierbei ein Sauerstoffatom beteiligt. Dieser Reaktionstyp wird auch als Oxa-Cope bezeichnet.



Oxy-Cope-Umlagerung:

Die Reaktion erfolgt analog zur Cope-Umlagerung. Wegen der durch die benachbarte Alkoholat-Funktion ermöglichte Keto-Enol-Tautomerie, verringert sich hier die für die Reaktion benötigte Energie. Daher verläuft eine Oxy-Cope-Umlagerung deutlich schneller und bei niedrigeren Temperaturen.



Quellen:

- Ian Fleming, „Pericyclic Reactions“, Oxford University Press, Oxford, 1999
- <http://www.chemgapedia.de>, Lerneinheit sigmatrope Umlagerungen
- <http://de.wikipedia.org>
- R. Brückner, „Reaktionsmechanismen“, 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, 2007