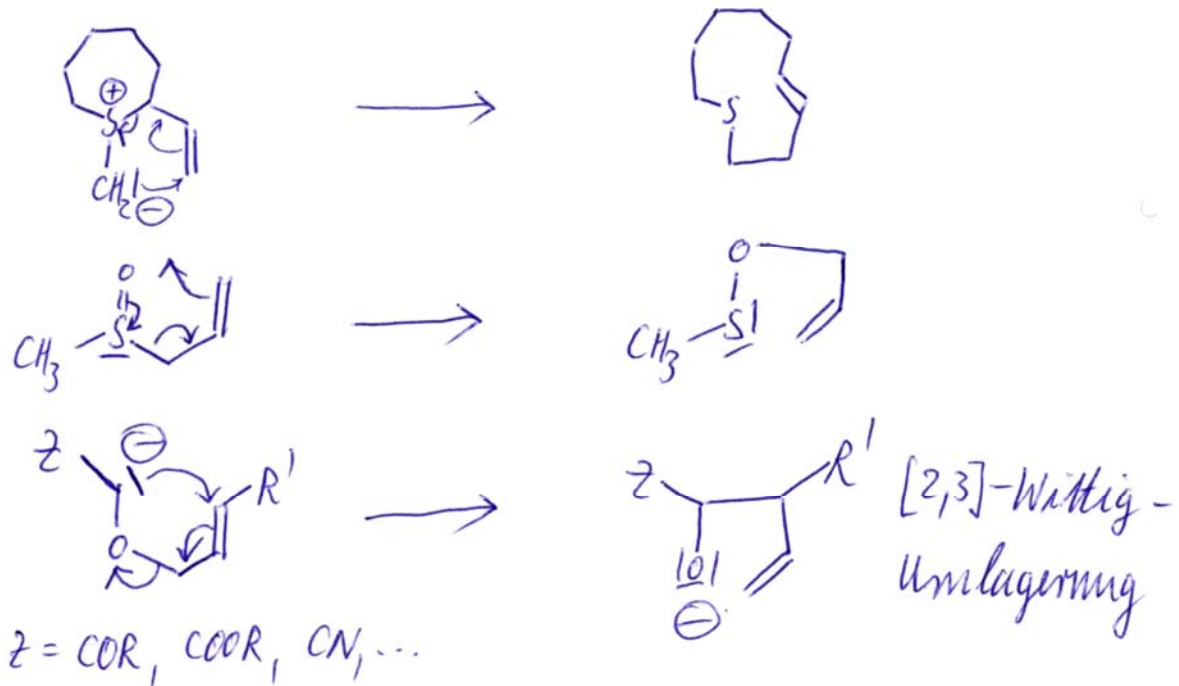


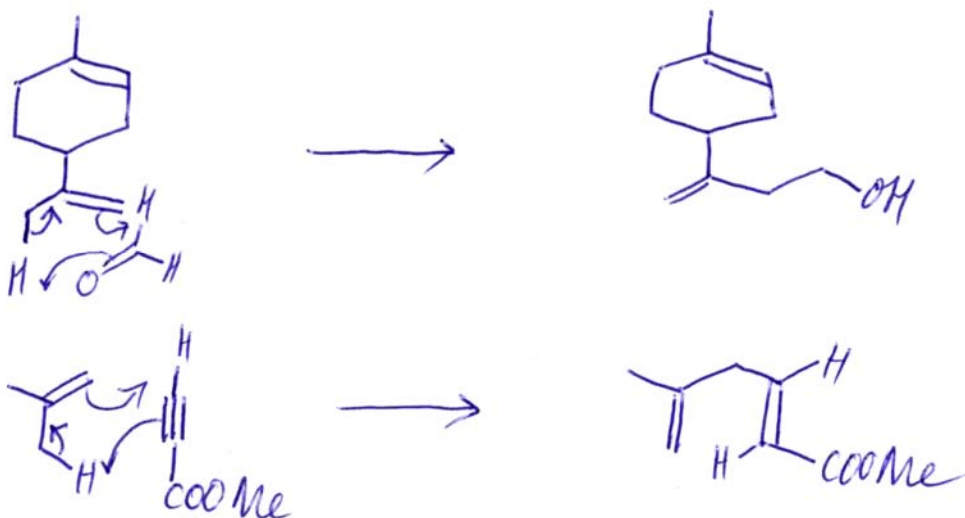
## Übungsaufgaben „Pericyclische Reaktionen“

- 1) Zeichnen Sie das MO-Schema und alle Orbitale vom Allyl-System und vom Pentadienyl-System
- 2) Wenden Sie die Grenzorbitalmethode auf 1,3-Dipolare Cycloadditionen an. Diskutieren Sie supra-supra und supra-antara-Überlappungen der Orbitale jeweils bei thermischer Reaktionsführung und photochemischer Reaktionsführung.
- 3) Die unten gezeigten Reaktionen sind [2,3]-sigmatrope Umlagerungen.

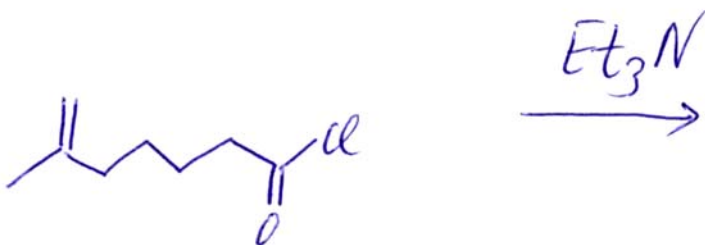
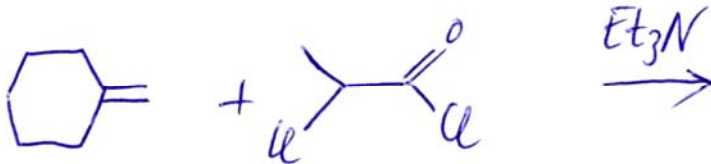
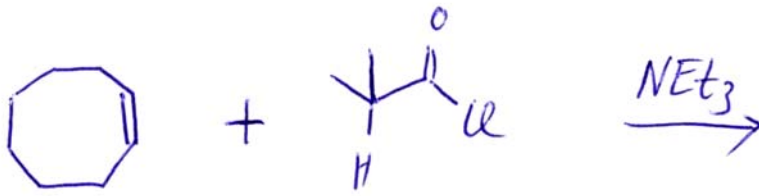


Wenden Sie die Grenzorbitalmethode auf eine [2,3]-sigmatrope Umlagerung an und sagen Sie voraus, ob die Reaktionen thermisch oder photochemisch möglich sind.

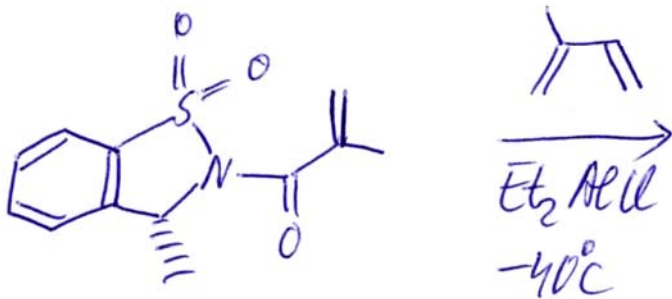
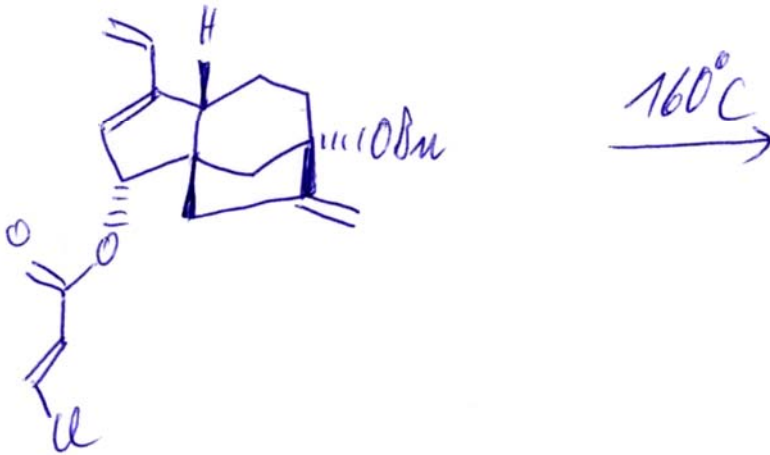
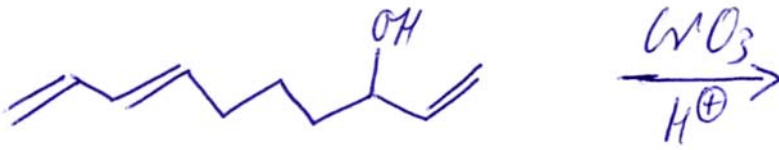
- 4) Bei den folgenden Reaktionen handelt es sich um nach K. Alder benannte Alder-En-Reaktionen (oder einfach kurz En-Reaktionen). Sind die Reaktionen thermisch oder photochemisch durchführbar? Begründung?



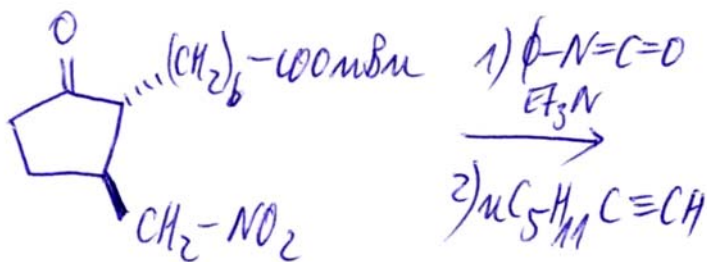
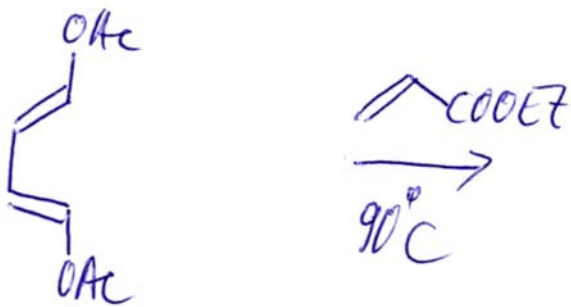
5) Welches Produkt entsteht? Verwenden Sie die beigelegte Tabelle über HOMO/LUMO-Energien und Orbitalkoeffizienten zur Begründung Ihrer Angaben.



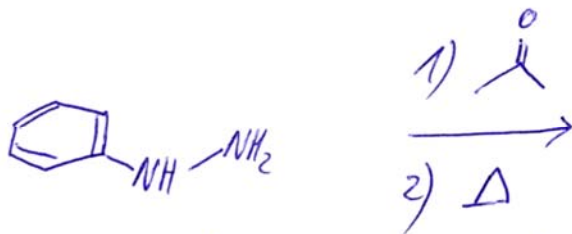
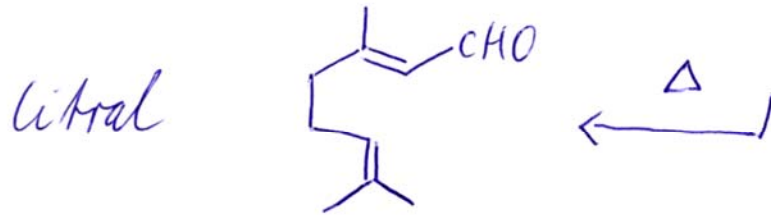
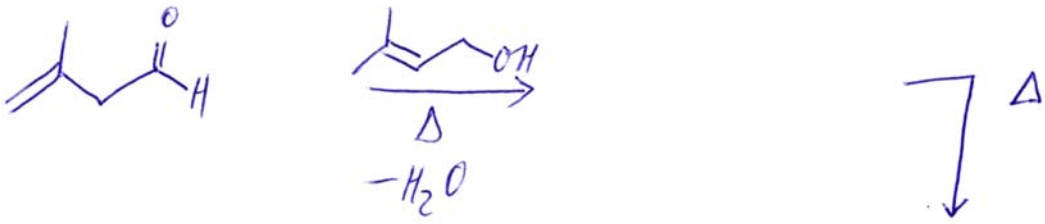
6) Verfahren Sie analog zu Aufgabe 5) bei folgenden Reaktionen.



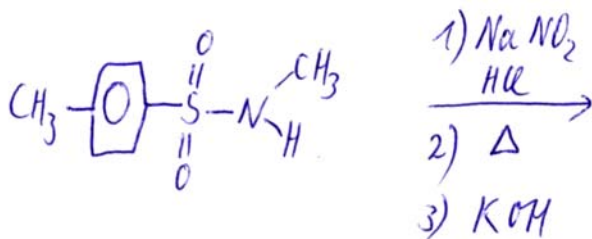
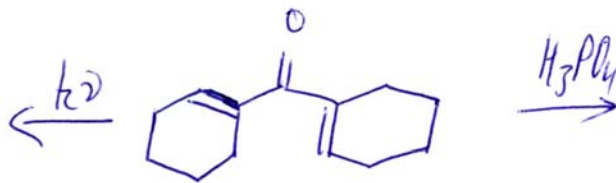
wie sieht hier der  $\text{U}z$  aus?



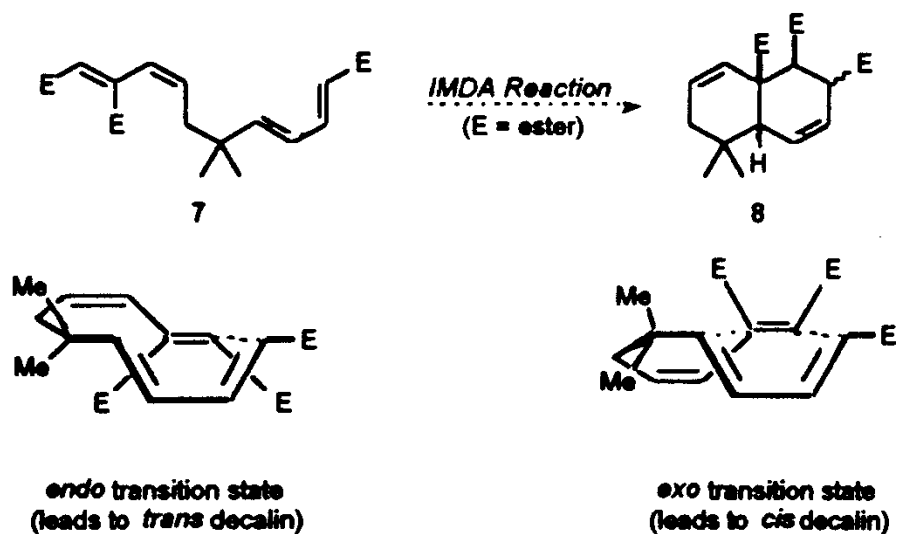
7) Verfahren Sie analog zu Aufgabe 5) bei folgenden Reaktionen.



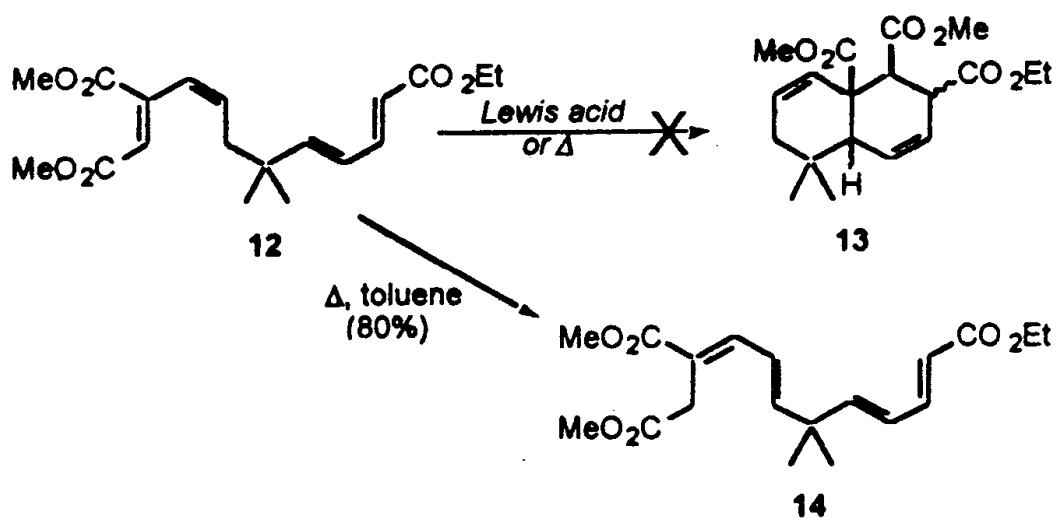
Name dieser Synthese?



- 8) D. M. Gordon et al., *Indian J. Chem.* **38B**, 269-73 (1999), verfolgten folgende Strategie zur Synthese von Mniopetal E



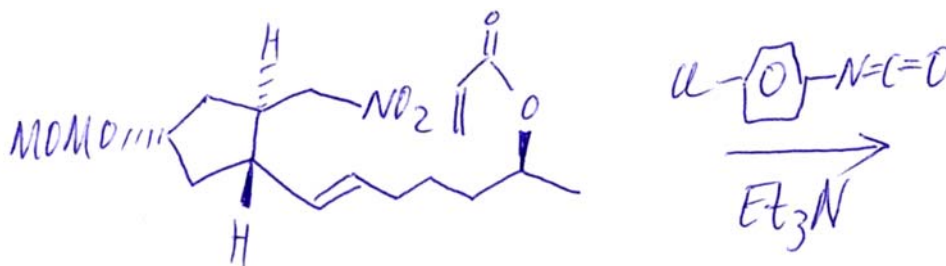
Als Produkt wurde nicht das erwartete Diels-Alder-Addukt isoliert, sondern in sehr guter Ausbeute Produkt 14.



a) Erklären Sie, **wie** Produkt **14** entsteht.

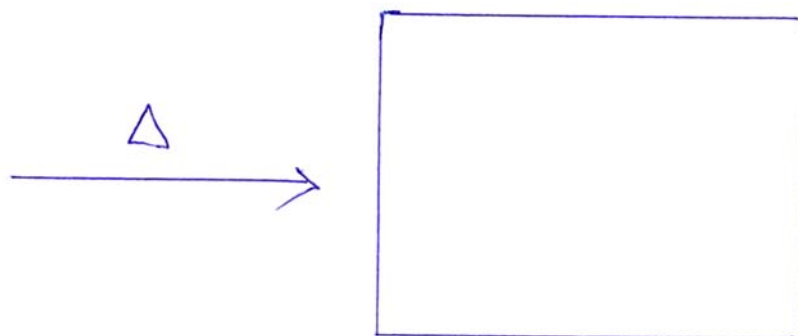
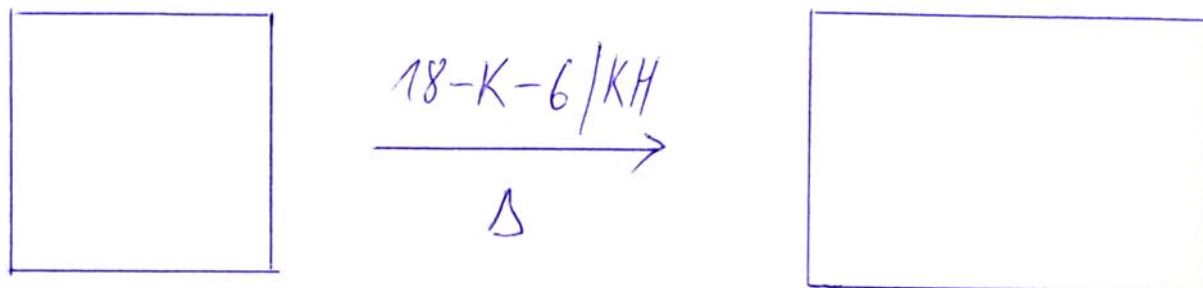
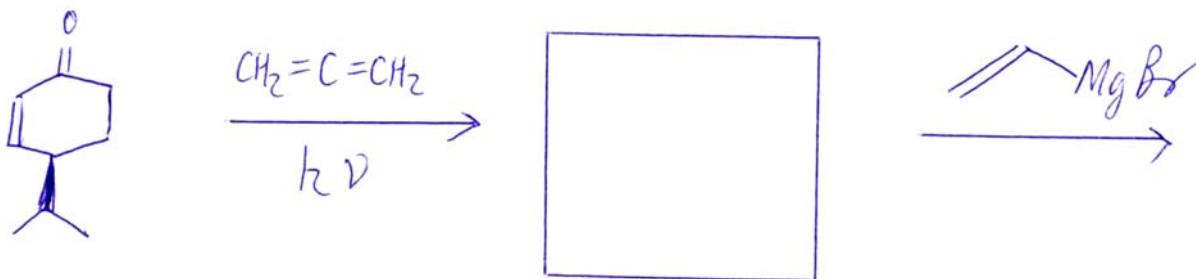
b) Nennen Sie eine mögliche Ursache für das Scheitern der IMDA-Reaktion. (Anders ausgedrückt: **warum** wurde bevorzugt **14** und nicht **13** gebildet?)

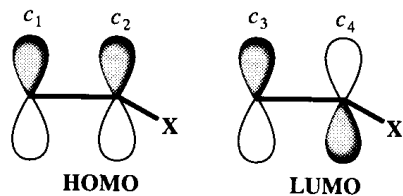
- 9) D. Kim et al., *J. Org. Chem.* **67**, 764-771 (2002) führen bei der Synthese von Brefeldin A folgende 1,3-dipolare Cycloaddition aus :



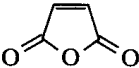
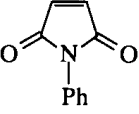
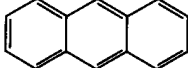
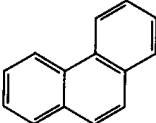


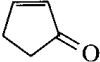
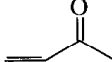
Sagen Sie mit Hilfe der Tabelle, die Sie schon bei den Aufgaben 5)-7) benutzt haben, voraus, welches Produkt entsteht.

- 10) Füllen Sie bei folgendem Ausschnitt aus der Synthese von Periplanon B nach Schreiber et al. (S. L. Schreiber et al. *THL* **22**, 4651-4654 (1981)) die Kästchen aus.





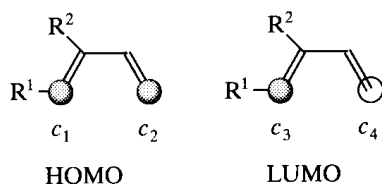
Alkene	HOMO, eV	$c_1$	$c_2$	LUMO, eV	$c_3$	$c_4$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2^a$	-10.52	.71	.71	+1.5	.71	-.71
$\text{CH}_2=\text{CHCl}^a$	-10.15	.44	.30	+0.5	.67	-.54
$\text{CH}_2=\text{CHMe}^a$	-9.88	.67	.56	+1.8 <sup>a, b</sup>	.67	-.65
$\text{MeCH}=\text{CHMe}$	-9.13 <sup>c</sup>			+2.22 <sup>d</sup>		
$\text{Et}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-9.63 <sup>c</sup>			+2.01 <sup>c</sup>		
	-8.94 <sup>f, g</sup>			+2.1 <sup>g</sup>		
$\text{CH}_2=\text{CHOMe}^a$	-9.05; -8.93 <sup>c</sup>	.61	.39	+2.0	.66	-.72
$\text{CH}_2=\text{CHSMe}^a$	-8.45	.34	.17	+1.0	.63	-.48
$\text{CH}_2=\text{CHNMe}_2^a$	-9.0	.50	.20	+2.5	.62	-.69
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$	-10.72	.43	.33	0	.69	-.47
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	-10.92	.60	.49	0	.66	-.54
$\text{CH}_2=\text{CHNO}_2^a$	-11.4	.62	.60	+0.7	.54	-.32
$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	-8.48	.49	.32	+0.8	.48	-.33
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	-10.89 <sup>b</sup>	.58 <sup>a</sup>	.48 <sup>a</sup>	+0.60 <sup>b</sup>	.404 <sup>b</sup>	-.581 <sup>b</sup>
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}/\text{BF}_3^b$	-12.49			+0.43	.253	-.529
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}^b$	-10.93			+2.91	.461	-.631
	-10.29 <sup>h</sup>			-1.91 <sup>i</sup>		
	-11.95 <sup>h</sup>			-.57 <sup>j</sup>		
$(\text{N}\equiv\text{C})_2\text{C}=\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_2$	-11.8 <sup>k</sup>			-1.80 <sup>l</sup> ; -2.03 <sup>m</sup>		
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-11.4 <sup>g</sup>			+2.6 <sup>g</sup>		
$\text{MeC}\equiv\text{CMe}$	-9.9 <sup>c</sup>			+3.43 <sup>n</sup>		
	-10.64 <sup>o</sup>			-0.49 <sup>i</sup>		
$\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$	-11.5 <sup>p</sup>			-0.60 <sup>f</sup>		
	-7.55			-0.56		
	-8.1 <sup>c, q</sup>			-0.31 <sup>q</sup>		

Alkene	HOMO, eV	$c_1$	$c_2$	LUMO, eV	$c_3$	$c_4$
	-9.34 <sup>c,q</sup>			-0.64 <sup>d</sup>		
HC≡C-C≡N <sup>r</sup>	-11.81	.56	.43	0	.57	-.41
CH <sub>2</sub> =C(C≡N) <sub>2</sub> <sup>r</sup>	-11.38	.61	.45	-1.54	.66	-.49
	-10.16 <sup>s</sup>					
CH <sub>2</sub> =C=CH <sub>2</sub> <sup>t</sup>	-10.14	-.47	-.56; .20 <sup>u</sup>	+2.4	.64	-.62; -.09 <sup>u</sup>
CH <sub>2</sub> =C=CMe <sub>2</sub> <sup>t</sup>	-9.67	-.66	-.63; .09 <sup>u</sup>	+0.78	.65	-.66; -.07 <sup>u</sup>
CH <sub>2</sub> =C=CHOMe <sup>t</sup>	-9.33	-.53	-.63; .12 <sup>u</sup>	+1.01	.67	-.63; -.10 <sup>u</sup>
CH <sub>2</sub> =C=CHC≡N <sup>t</sup>	-10.45	-.63	-.55; .22 <sup>u</sup>	-0.01	.54	-.65; -.05 <sup>u</sup>
CH <sub>2</sub> =C=CHCO <sub>2</sub> Me <sup>t</sup>	-10.62	-.67	-.53; .23 <sup>u</sup>	-.07	.48	-.63; -.04 <sup>u</sup>
CH <sub>2</sub> =C=O <sup>v</sup>	-12.55; -12.7 <sup>x</sup>	-.73	-.27; .61 <sup>w</sup>	×	.22	.57; .75 <sup>w</sup>
MeCH=C=O <sup>v</sup>	-11.52; -8.95 <sup>y</sup>	-.67	-.33; .55 <sup>w</sup>	×	-.51	.71; -.32 <sup>w</sup>
PhCH=C=O <sup>v</sup>	-10.61; -10.56 <sup>x</sup>	-.53	-.30; .43 <sup>w</sup>		-.16	.45; -.23 <sup>w</sup>
Me <sub>2</sub> C=C=O	-8.45 <sup>y</sup>					
ClCH=C=O	-9.24 <sup>y</sup>					
Cl <sub>2</sub> C=C=O	-9.15 <sup>y</sup>					
N≡CCH=C=O	-10.07 <sup>y</sup>					

<sup>a</sup>All data from Reference 12 unless otherwise noted. <sup>b</sup>From Reference 13. <sup>c</sup>From Reference 14. <sup>d</sup>From Reference 15. <sup>e</sup>From Reference 16. <sup>f</sup>From Reference 17. <sup>g</sup>From Reference 18. <sup>h</sup>From Reference 19. <sup>i</sup>From Reference 20. <sup>j</sup>From Reference 21. <sup>k</sup>From Reference 22. <sup>l</sup>From Reference 23. <sup>m</sup>From Reference 24. <sup>n</sup>From Reference 25. <sup>o</sup>From Reference 26. <sup>p</sup>From Reference 27. <sup>q</sup>From Reference 28. <sup>r</sup>All data from Reference 29. <sup>s</sup>From Reference 30. <sup>t</sup>All data from Reference 31. <sup>u</sup>Third coefficient ( $C_1$  for CR<sub>2</sub>;  $C_2$  for =C=;  $C_3$  for CH<sub>2</sub>=). <sup>v</sup>All data from Reference 32 unless otherwise noted. <sup>w</sup>Third coefficient ( $C_1$  for RCH,  $C_2$  for =C=;  $C_3$  for =O). <sup>x</sup>From Reference 33. <sup>y</sup>From Reference 34.

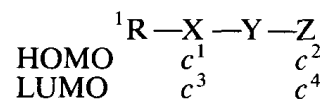


### HOMO, LUMO energies and orbital coefficients for substituted dienes.



Diene	HOMO <sup>a</sup>	$c_1$	$c_2$	LUMO	$c_3$	$c_4$
	-9.07; -8.85 <sup>b</sup>	.57	-.57;	+1.0; 3.38 <sup>b</sup>	.56	.56
	-9.78 <sup>a</sup> ; -8.54	.314	.315	+3.51	-.629 <sup>c</sup>	.617 <sup>c</sup>
	-9.04 <sup>a</sup> ; -8.72	.340	.296	+3.38	.56 <sup>d</sup>	.55 <sup>d</sup>
	-8.76 <sup>a</sup>			2.18 <sup>c</sup>		
	-8.39 <sup>a</sup>					
	-8.16 <sup>a</sup>	.468 <sup>f</sup>	.416 <sup>f</sup>			
	-8.77 <sup>a</sup>	.572 <sup>g</sup>	.335 <sup>g</sup>			
	-8.21 <sup>a</sup> ; -8.24 <sup>b</sup>	.235 <sup>b</sup>	.313 <sup>b</sup>	+3.77 <sup>b</sup>	.644 <sup>c</sup>	.609 <sup>c</sup>
	-8.62 <sup>a</sup>	.352 <sup>b</sup>	.103 <sup>b</sup>	+3.60 <sup>b</sup>		
	-7.94	.240	.256	+3.25		
	-8.37	.399	.201	+3.25		
	-9.41 <sup>b</sup>	.483 <sup>f</sup>	.460 <sup>f</sup>	+1.99 <sup>b</sup>		
	-9.24	.279	.326	+2.39		
	-9.45			+1.86		
	-9.58	.595 <sup>g</sup>	.490 <sup>g</sup>	+2.12		

**HOMO and LUMO energies and orbital coefficients of common 1,3-dipoles:**



Dipole	X—Y—Z	HOMO	$c_1$	$c_2$	LUMO	$c_3$	$c_4$
Ozone	O—O—O	-13.5	—	—	-2.2	—	—
Nitrile ylid	HC≡N—CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-7.7	1.07	1.50	0.9	0.69	0.64
Nitrile oxide	HC≡N <sup>+</sup> —O <sup>-</sup>	-11.00	0.81	1.24	-0.5	1.18	0.17
Diazoalkanes	H <sub>2</sub> C=N <sup>+</sup> =N <sup>-</sup>	-9.0	1.57	0.85	1.8	0.66	0.56
Azides	HN=N=N <sup>-</sup>	-11.5	1.56	0.72	0.1	0.37	0.76
Azomethine ylids	H <sub>2</sub> C=NH <sup>+</sup> —CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-6.9	1.28	1.28	1.4	0.73	0.73
Nitrones	H <sub>2</sub> C=NH <sup>+</sup> —O <sup>-</sup>	-9.7	1.11	1.06	-0.5	0.98	0.32

Source: Reprinted with permission from Fleming, I. *Frontier Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, London, 1976, p 148–149. Copyright 1976 by John Wiley and Sons, Inc.