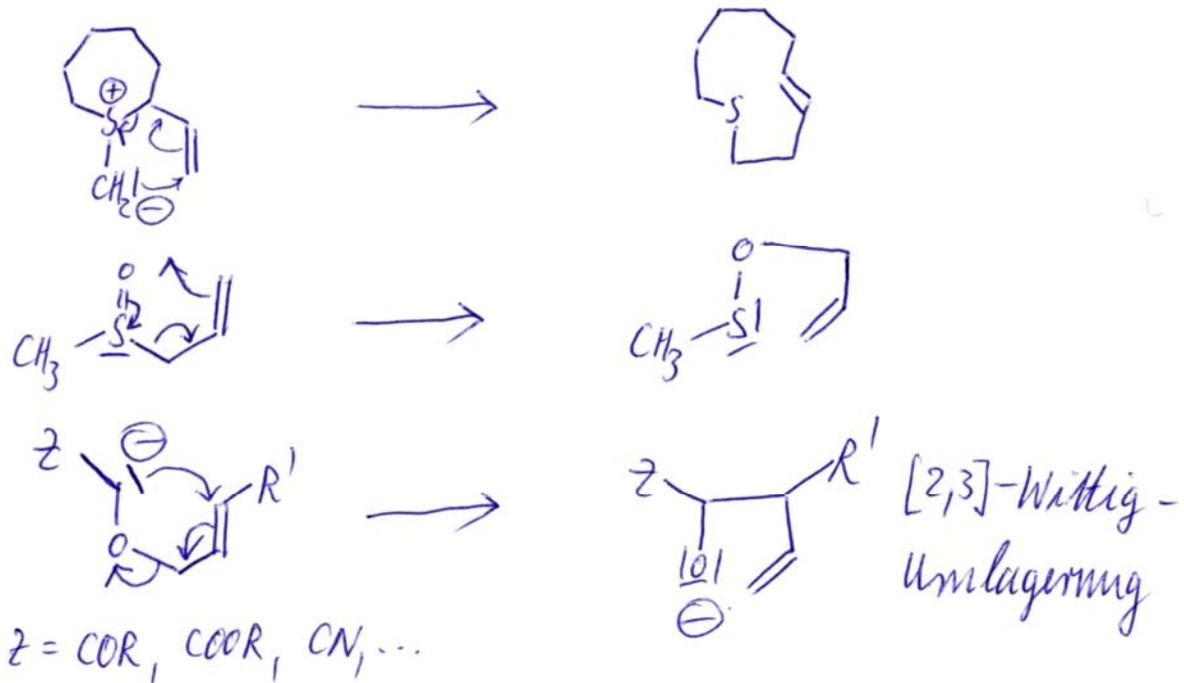


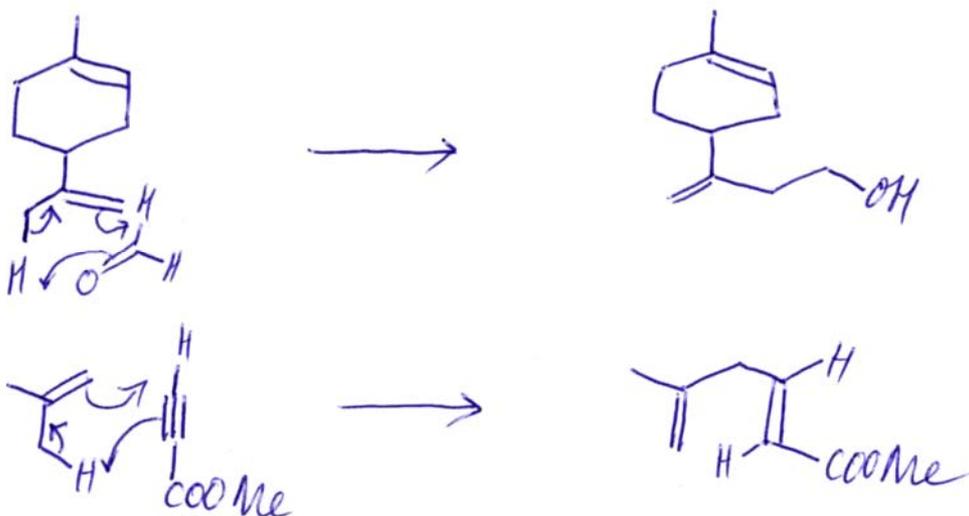
Übungsaufgaben „Pericyclische Reaktionen“

- 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.

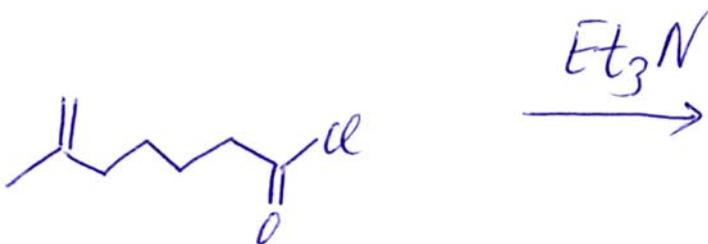
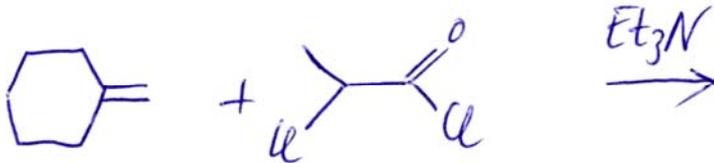
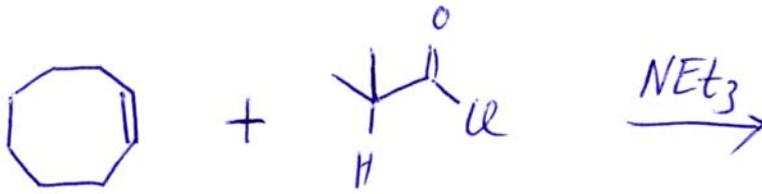


Wenden Sie die Grenzorbitalmethode auf eine [2,3]-sigmatrope Umlagerung an und sagen Sie voraus, ob die Reaktionen thermisch oder photochemisch möglich sind.

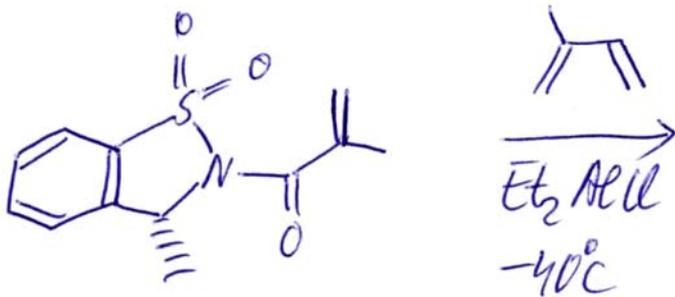
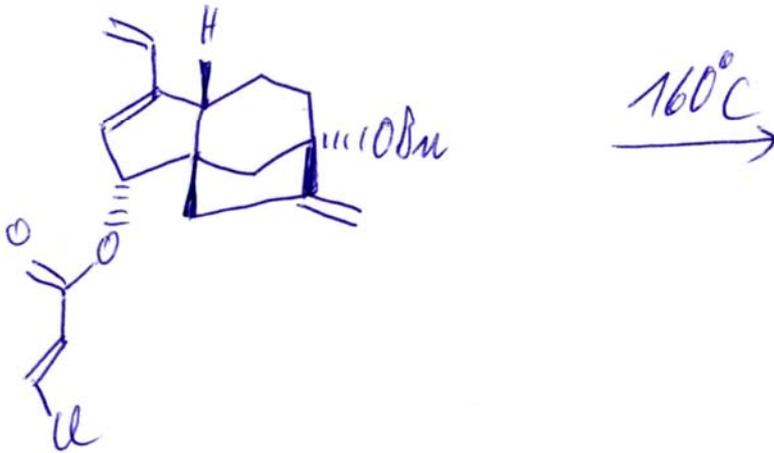
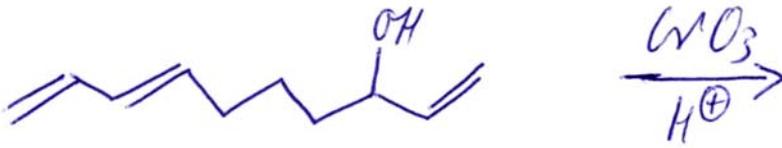
- 4) Bei den folgenden Reaktionen handelt es sich um nach K. Alder benannte Alder-En-Reaktionen (oder einfach kurz En-Reaktionen). Sind die Reaktionen thermisch oder photochemisch durchführbar? Begründung?



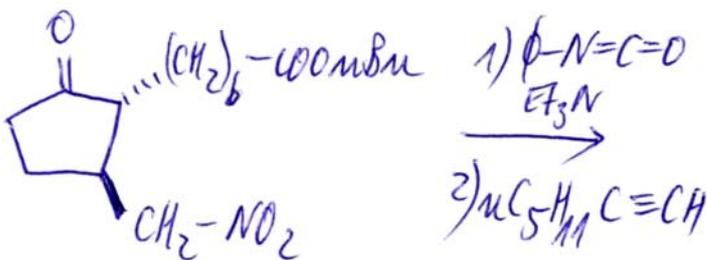
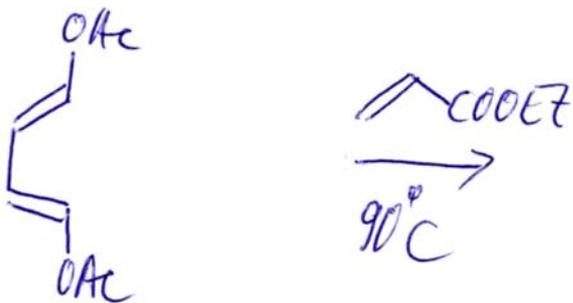
5) Welches Produkt entsteht? Verwenden Sie die beigefügte Tabelle über HOMO/LUMO-Energien und Orbitalkoeffizienten zur Begründung Ihrer Angaben.



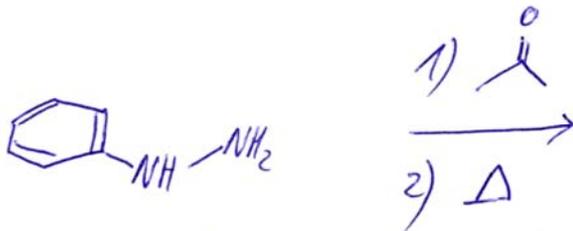
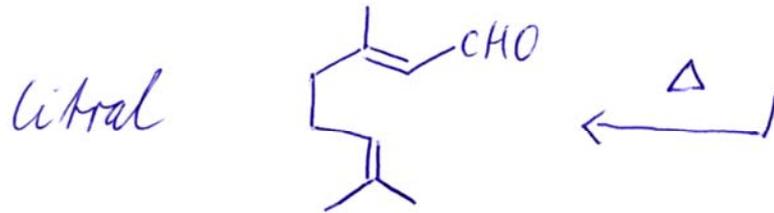
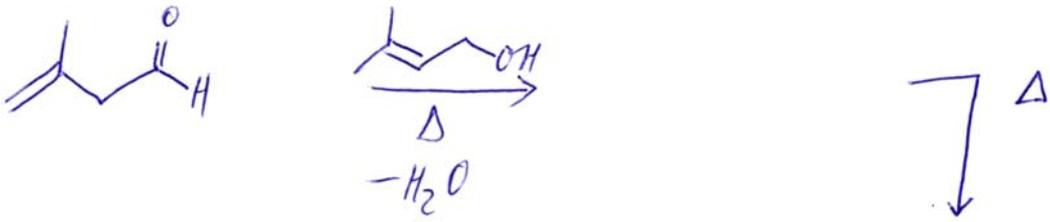
6) Verfahren Sie analog zu Aufgabe 5) bei folgenden Reaktionen.



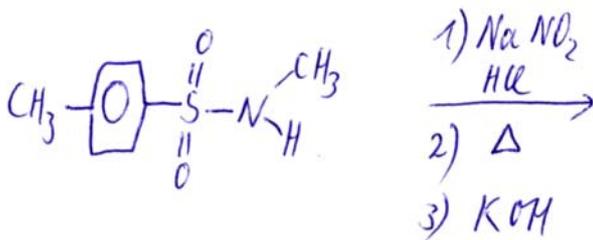
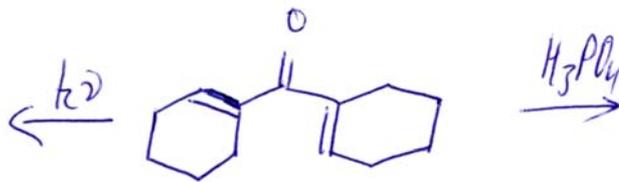
wie sieht hier der Li^+ aus?



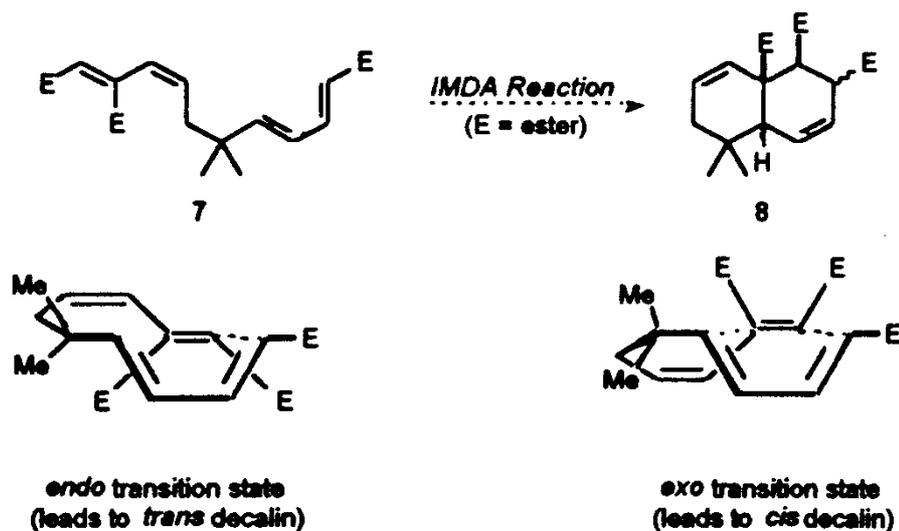
7) Verfahren Sie analog zu Aufgabe 5) bei folgenden Reaktionen.



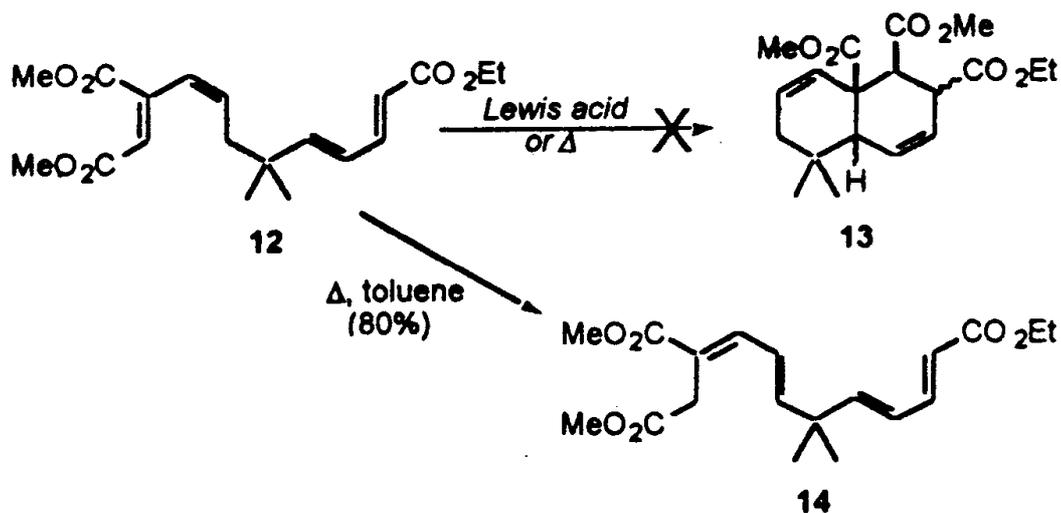
Name dieser Synthese?



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



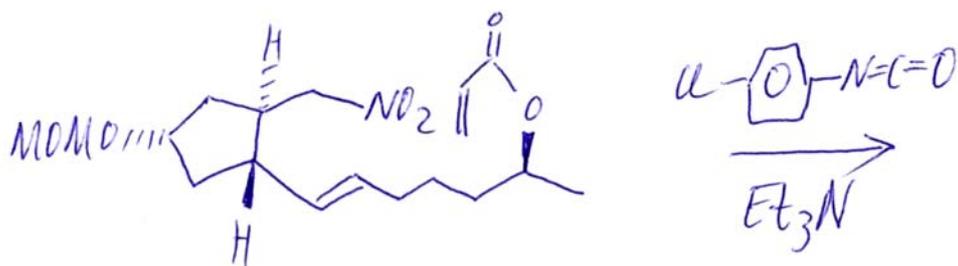
Als Produkt wurde nicht das erwartete Diels-Alder-Addukt isoliert, sondern in sehr guter Ausbeute Produkt 14.



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

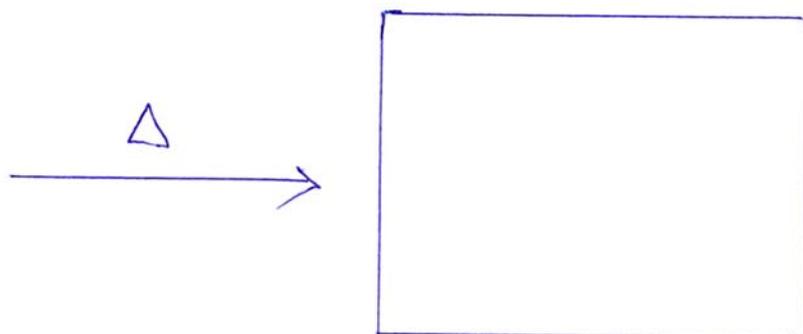
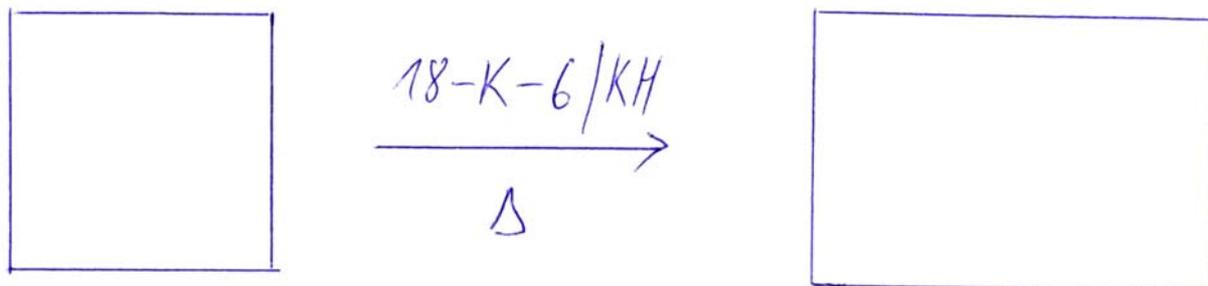
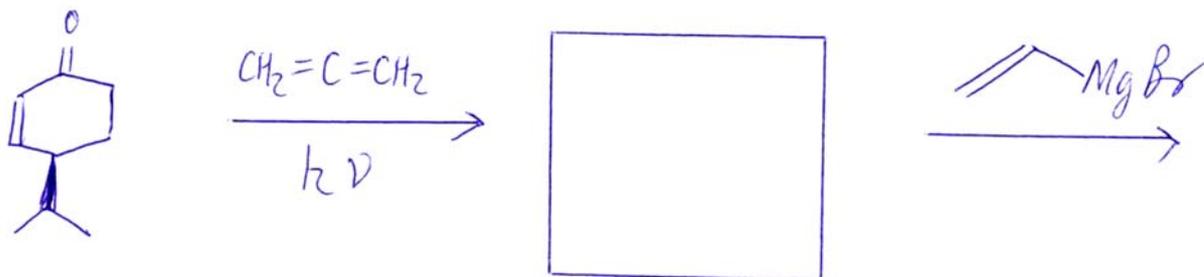
b) Nennen Sie eine mögliche Ursache für das Scheitern der IMDA-Reaktion. (Anders ausgedrückt: **warum** wurde bevorzugt **14** und nicht **13** gebildet?)

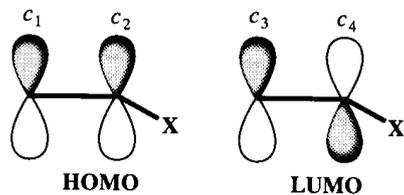
- 9) D. Kim et al., *J. Org. Chem.* **67**, 764-771 (2002) führen bei der Synthese von Brefeldin A folgende 1,3-dipolare Cycloaddition aus :

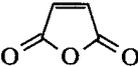
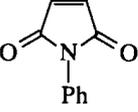
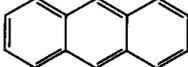
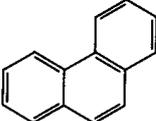


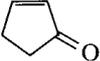
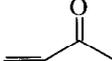
Sagen Sie mit Hilfe der Tabelle, die Sie schon bei den Aufgaben 5)-7) benutzt haben, voraus, welches Produkt entsteht.

- 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.



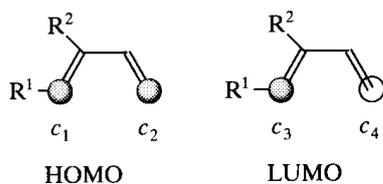


Alkene	HOMO, eV	c_1	c_2	LUMO, eV	c_3	c_4
$\text{CH}_2=\text{CH}_2^a$	-10.52	.71	.71	+1.5	.71	-.71
$\text{CH}_2=\text{CHCl}^a$	-10.15	.44	.30	+0.5	.67	-.54
$\text{CH}_2=\text{CHMe}^a$	-9.88	.67	.56	+1.8 ^{a, b}	.67	-.65
$\text{MeCH}=\text{CHMe}$	-9.13 ^c			+2.22 ^d		
$\text{Et}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-9.63 ^c			+2.01 ^c		
	-8.94 ^{f, g}			+2.1 ^g		
$\text{CH}_2=\text{CHOMe}^a$	-9.05; -8.93 ^c	.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 ^b	.58 ^a	.48 ^a	+0.60 ^b	.404 ^b	-.581 ^b
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}/\text{BF}_3^b$	-12.49			+0.43	.253	-.529
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}^b$	-10.93			+2.91	.461	-.631
	-10.29 ^h			-1.91 ⁱ		
	-11.95 ^h			-.57 ^j		
$(\text{N}\equiv\text{C})_2\text{C}=\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_2$	-11.8 ^k			-1.80 ^l ; -2.03 ^m		
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-11.4 ^g			+2.6 ^g		
$\text{MeC}\equiv\text{CMe}$	-9.9 ^c			+3.43 ⁿ		
	-10.64 ^o			-0.49 ⁱ		
$\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$	-11.5 ^p			-0.60 ^f		
	-7.55			-0.56		
	-8.1 ^{c, q}			-0.31 ^q		

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

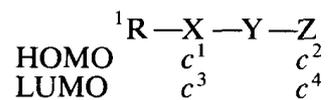
^aAll data from Reference 12 unless otherwise noted. ^bFrom Reference 13. ^cFrom Reference 14. ^dFrom Reference 15. ^eFrom Reference 16. ^fFrom Reference 17. ^gFrom Reference 18. ^hFrom Reference 19. ⁱFrom Reference 20. ^jFrom Reference 21. ^kFrom Reference 22. ^lFrom Reference 23. ^mFrom Reference 24. ⁿFrom Reference 25. ^oFrom Reference 26. ^pFrom Reference 27. ^qFrom Reference 28. ^rAll data from Reference 29. ^sFrom Reference 30. ^tAll data from Reference 31. ^uThird coefficient (C_1 for CR₂; C_2 for =C=; C_3 for CH₂=). ^vAll data from Reference 32 unless otherwise noted. ^wThird coefficient (C_1 for RCH, C_2 for =C=; C_3 for =O). ^xFrom Reference 33. ^yFrom Reference 34.

HOMO, LUMO energies and orbital coefficients for substituted dienes.



Diene	HOMO ^a	c_1	c_2	LUMO	c_3	c_4
	-9.07; -8.85 ^b	.57	-.57;	+1.0; 3.38 ^b	.56	.56
	-9.78 ^a ; -8.54	.314	.315	+3.51	-.629 ^c	.617 ^c
	-9.04 ^a ; -8.72	.340	.296	+3.38	.56 ^d	.55 ^d
	-8.76 ^a			2.18 ^c		
	-8.39 ^a					
	-8.16 ^a	.468 ^f	.416 ^f			
	-8.77 ^a	.572 ^g	.335 ^g			
	-8.21 ^a ; -8.24 ^b	.235 ^b	.313 ^b	+3.77 ^b	.644 ^c	.609 ^c
	-8.62 ^a	.352 ^b	.103 ^b	+3.60 ^b		
	-7.94	.240	.256	+3.25		
	-8.37	.399	.201	+3.25		
	-9.41 ^b	.483 ^f	.460 ^f	+1.99 ^b		
	-9.24	.279	.326	+2.39		
	-9.45			+1.86		
	-9.58	.595 ^g	.490 ^g	+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 ₂ ⁻	-7.7	1.07	1.50	0.9	0.69	0.64
Nitrile oxide	HC≡N ⁺ —O ⁻	-11.00	0.81	1.24	-0.5	1.18	0.17
Diazoalkanes	H ₂ C=N ⁺ =N ⁻	-9.0	1.57	0.85	1.8	0.66	0.56
Azides	HN=N=N ⁻	-11.5	1.56	0.72	0.1	0.37	0.76
Azomethine ylids	H ₂ C=NH ⁺ —CH ₂ ⁻	-6.9	1.28	1.28	1.4	0.73	0.73
Nitrones	H ₂ C=NH ⁺ —O ⁻	-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.