

Inhalt:

A) Prinzipien:

Pericyclische Reaktionen und Orbitalsymmetrie

Konzepte zum Verständnis und zur Vorhersage pericyclischer Reaktionen

Korrelationsdiagramme

Grenzorbital- (FMO-) Theorie

Aromatische Übergangszustände: Das Evans-Prinzip

Thermische vs. photochemische pericyclische Reaktionen

B) Anwendungen:

Cycloadditionen

Carbene und Carben-Komplexe

Thermische [2+2]-Cycloadditionen

Diels-Alder-[4+2]-Cycloadditionen

Hetero- und Retro-Cycloadditionen

1,3-Dipolare Cycloadditionen

Cycloadditionen höherer Ordnung

Sigmatrope Umlagerungen

Sigmatrope Umlagerungen von C-H Bindungen

Alder-En-Addition

[3,3]-Sigmatrope Cope-Umlagerungen

Claisen- und Carroll-Umlagerungen: α -Allylierte Carbonylverbindungen

Fischer-Indol-Synthese

[5,5]-sigmatrope Benzidin-Umlagerung

Elektrocyclische Reaktionen

Aufgaben (I):

1) Erklären Sie Beispielreaktionen für die drei großen pericyclischen Reaktionsklassen.

2) Erklären Sie die Wechselwirkungen zwischen Grenzorbitalen in einer Diels-Alder-Addition. Quantifizieren Sie dazu im Wechselwirkungsdiagramm die Stabilisierung des Übergangszustandes. Verwenden Sie die Wechselwirkung der gleichen Orbitalsysteme zur Quantifizierung der Aromatischen Stabilisierungsenergie (ASE) in Benzol durch cyclische Konjugation. Wie unterschieden sich die Wechselwirkungen im Übergangszustand der Cycloaddition und im Benzol-System?

3) Erklären Sie die Stereospezifitäten und Stereo- & Regioselektivitäten der Diels-Alder-Addition. Was besagt die Alder-Regel? Wie können [2+4]-Cycloadditionen enantioselektiv durchgeführt werden?

4) Erklären Sie mit dem FMO- Modell weshalb konzertierte Additionen von Ethen mit Ethen sowie Ethen mit Wasserstoff nicht "erlaubt" sind. Wie können diese Additionen dennoch ablaufen? Weshalb spielt (Sonnen)Licht eine Rolle bei der genetischen Schädigung von Hautzellen?