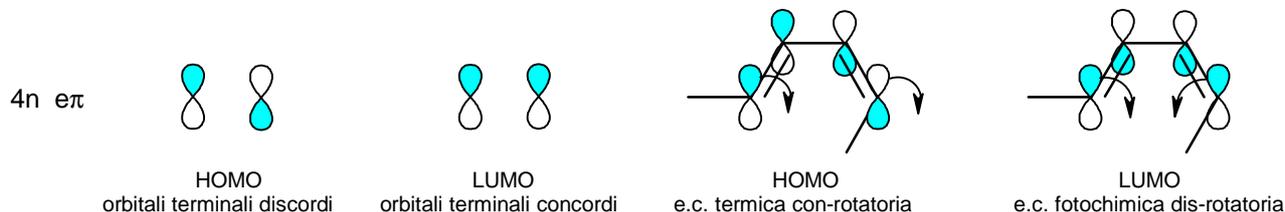


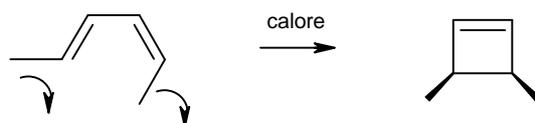
Problema 25 Pericyclic Reactions and the Woodward–Hoffmann Rules

a) i) La prima molecola possiede $4n$ elettroni p e quindi la sua elettrociclizzazione **termica** (che coinvolge l'orbitale **HOMO**), per affacciare **lobi con lo stesso segno**, deve avvenire in modo **con-rotatorio** come mostrato nella figura qui sotto.

Se la reazione fosse stata fotochimica (che coinvolge l'orbitale LUMO) sarebbe stata dis-rotatoria.

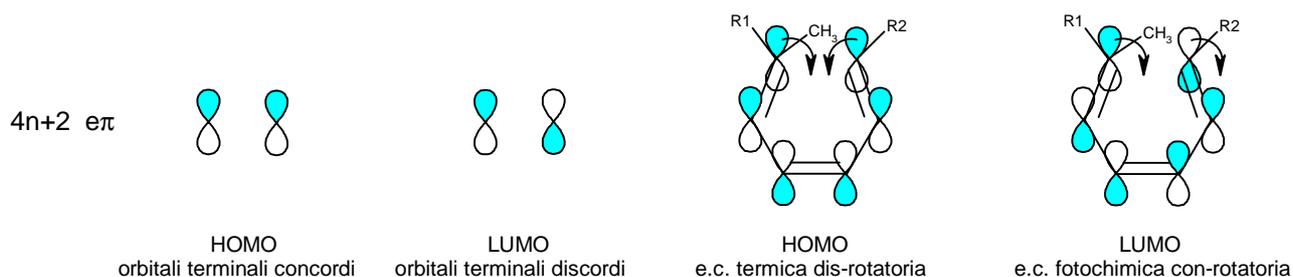


Il movimento conrotatorio dei due metili produce l'isomero cis

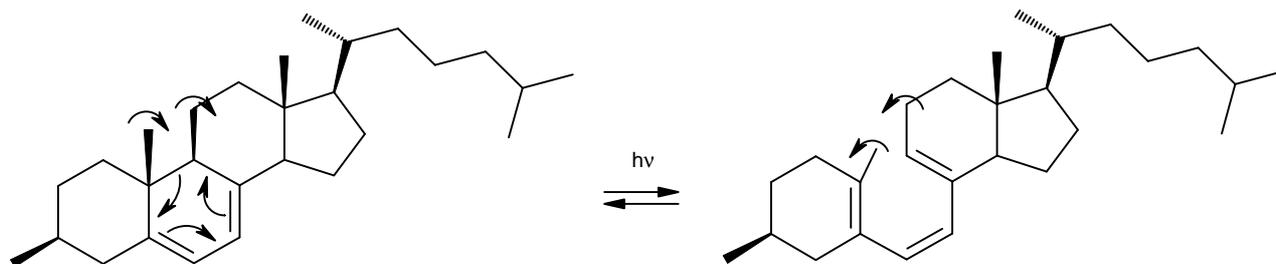


a) ii) Questa è la reazione inversa di una ciclizzazione che coinvolge $4n+2$ elettroni p . Dato che è prodotta per via fotochimica (quindi coinvolge l'orbitale **LUMO**), per affacciare **lobi con lo stesso segno** deve avvenire in modo **con-rotatorio**, come si vede nella figura qui sotto.

Se la reazione fosse stata termica (che coinvolge l'orbitale HOMO) sarebbe stata disrotatoria.

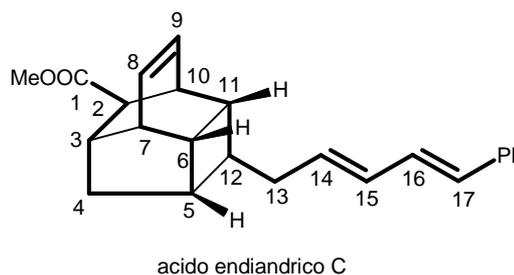
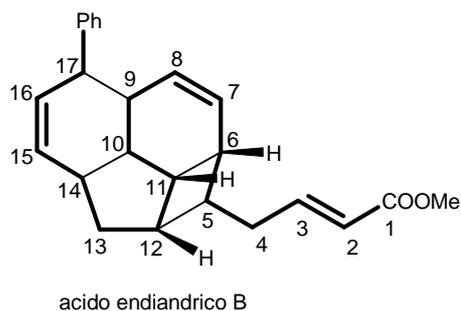


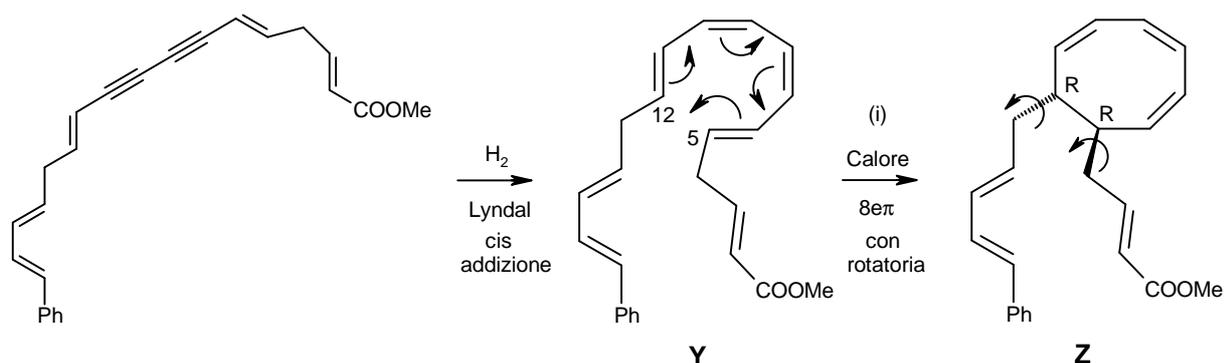
I due sostituenti che si trovano in alto, CH_3 ed R_2 , vanno entrambi verso destra, si ottiene quindi:



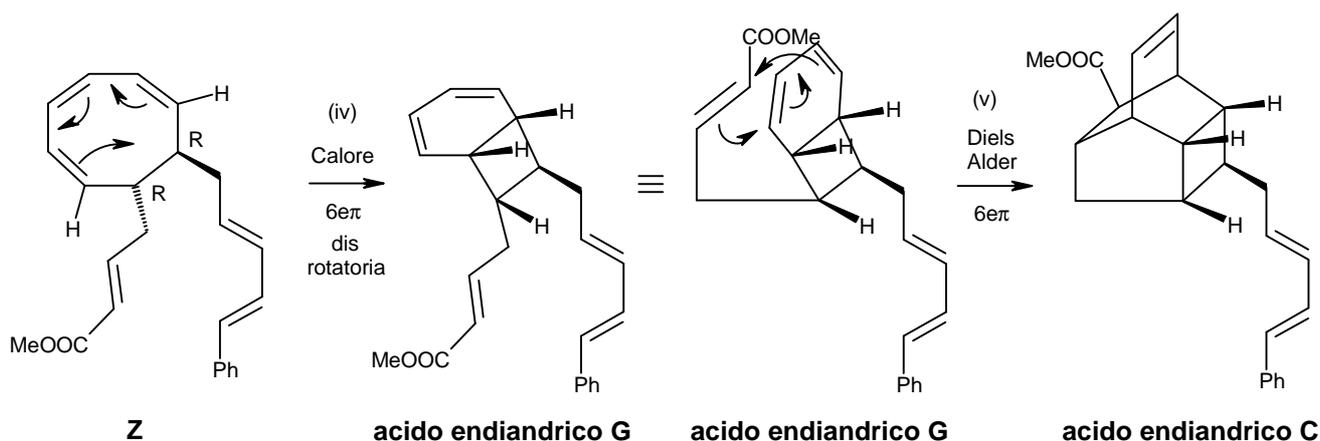
b) i) Disegnare le strutture Y, Z, F, G.

Analizzando le due molecole finali si nota che in entrambe si è formato un legame tra il C5 e il C12 e tra C6 e C11, l'ultima ciclizzazione è invece diversa nelle due molecole ed è attribuibile ad una cicloadizione di Diels Alder.

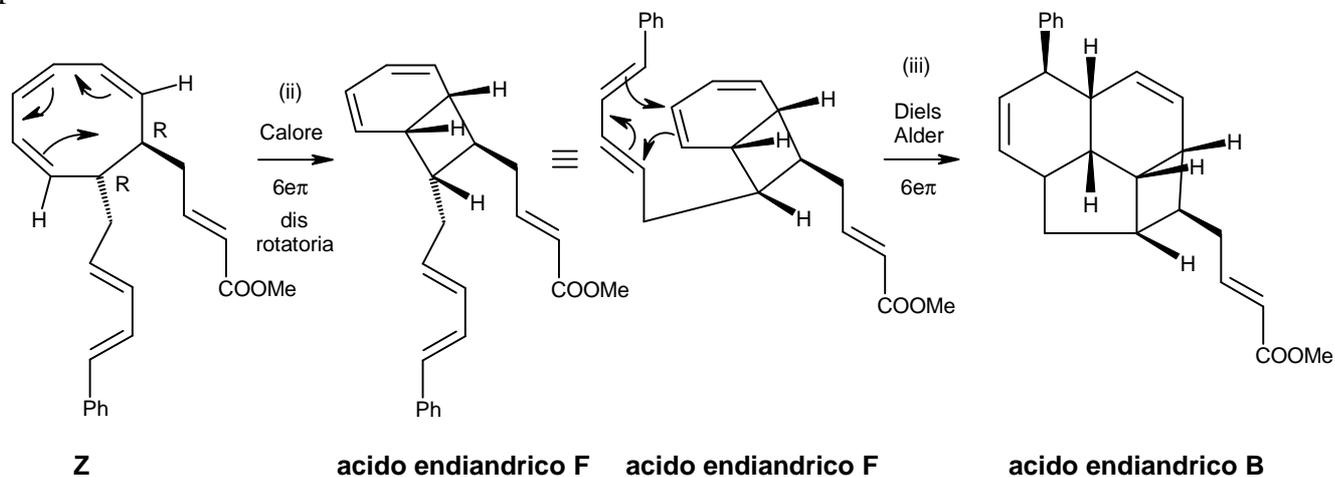




La prima ciclizzazione è avvenuta tra C5 e C12. I sostituenti possono ruotare a sinistra (come in figura) o a destra e si ottengono quindi due enantiomeri. Qui ne è mostrato uno solo (R,R).



Nella ciclizzazione (iv) i due idrogeni ruotano entrambi verso il lato dell'anello nel quale si trova la parte terminale della catena.

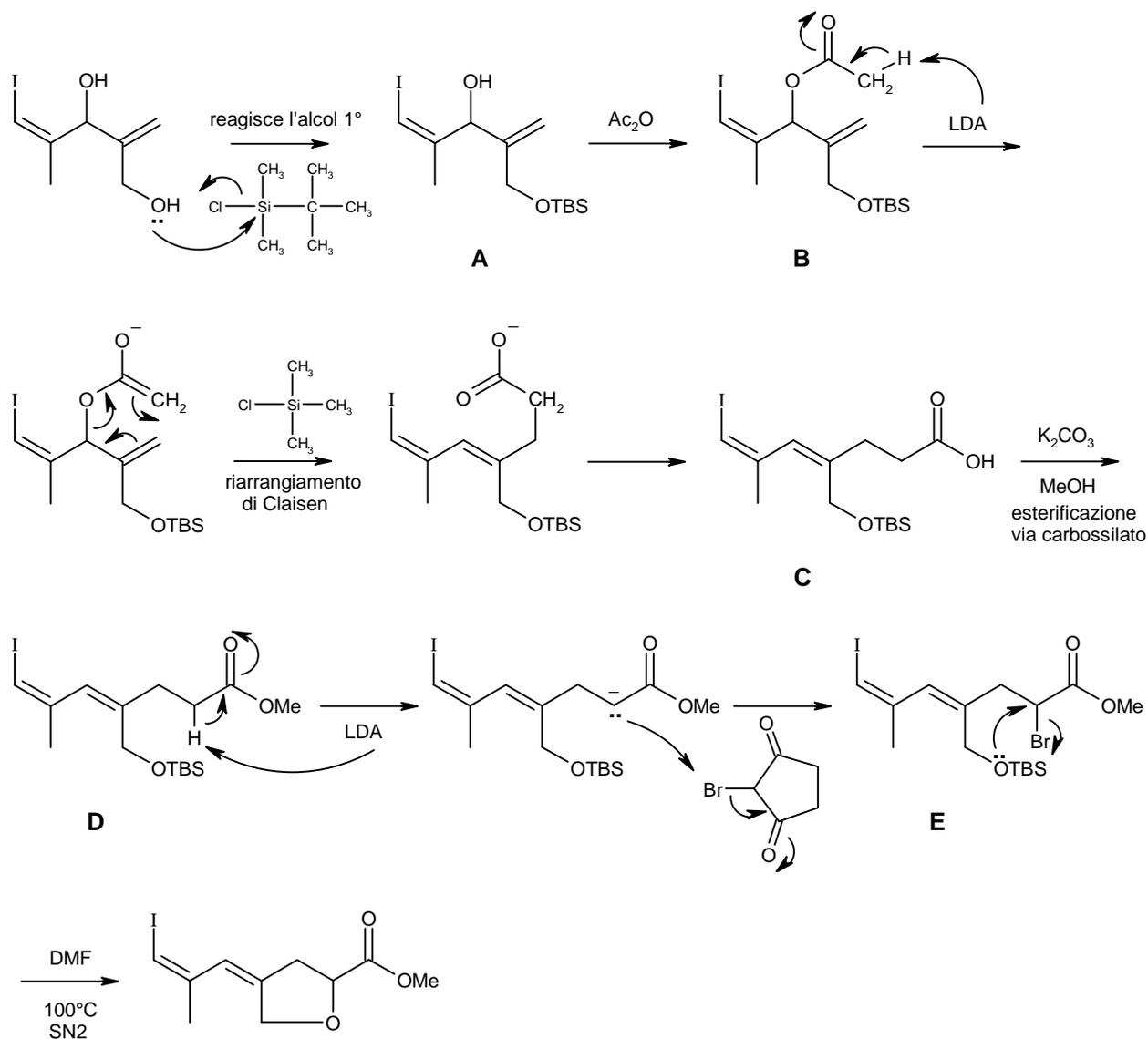


Lo stesso intermedio Z può anche ciclizzare come in (ii) con i due idrogeni che ruotano insieme verso il lato dell'anello nel quale si trova la parte iniziale della molecola. Si deve ricordare che si possono ottenere anche le molecole speculari di queste, partendo dalla molecola Z speculare (S,S).

b) ii) Riempire la tabella per le reazioni (i)-(v)

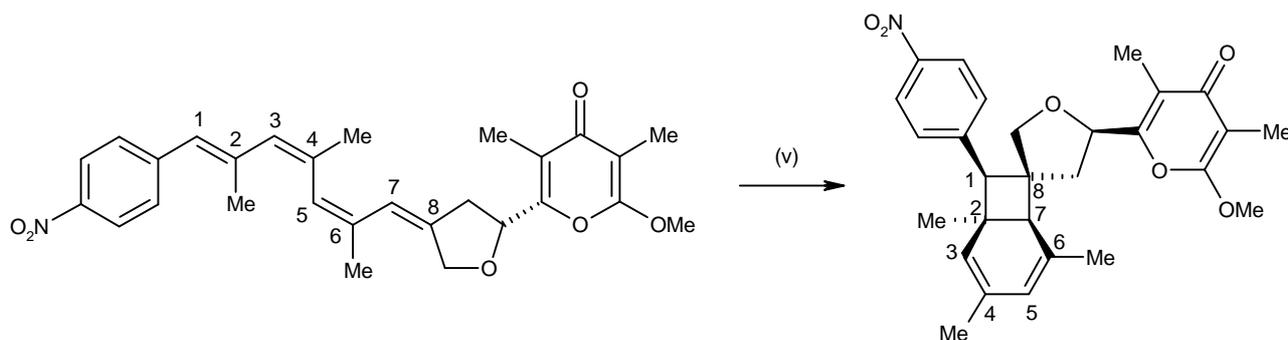
reazione	Diels Alder	elettrociclica	n° di e π	dis-con-rotatoria
(i)		x	8	con
(ii)		x	6	dis
(iii)	x		6	
(iv)		x	6	dis
(v)	x		6	

c) i) Scrivere gli intermedi mancanti nella sintesi data che coinvolge un riarrangiamento di Claisen

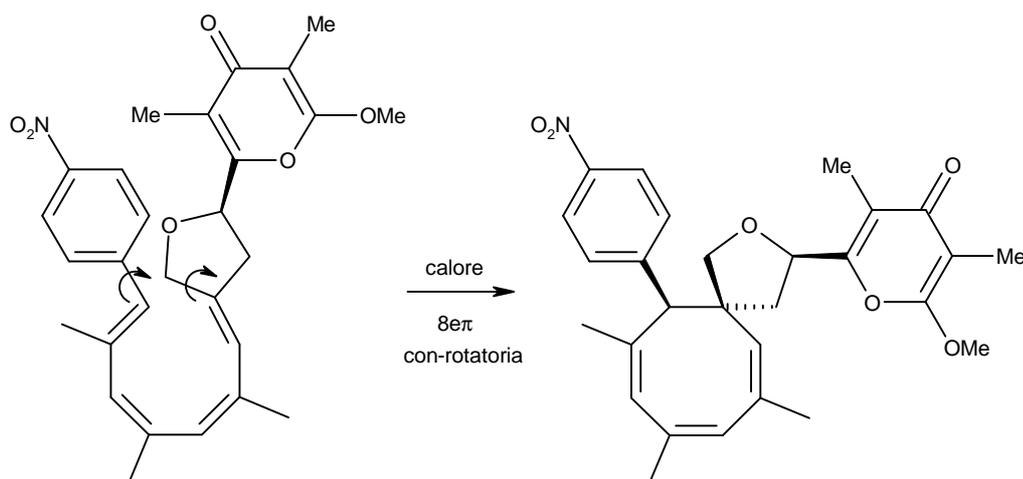


c) ii) Identificare quante e quali elettrociclizzazioni avvengono durante il passaggio (v).

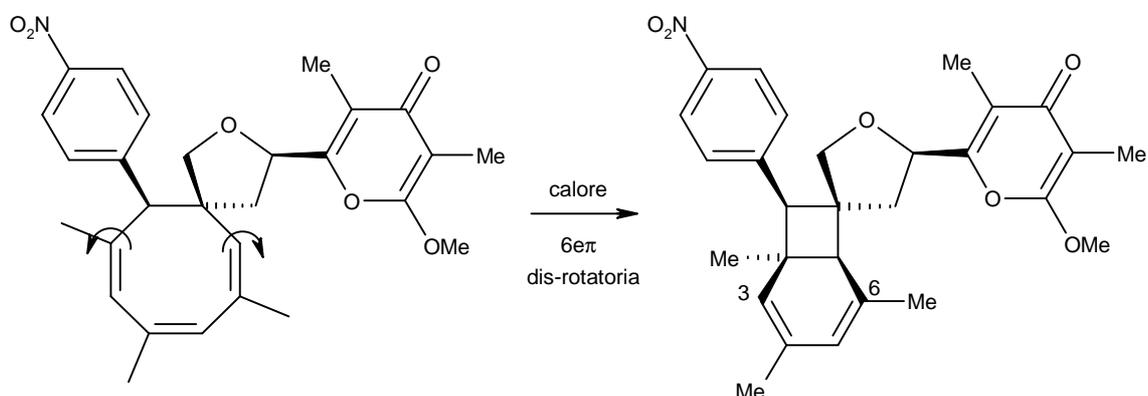
Esaminando la molecola finale si vede che sono coinvolti inizialmente gli atomi C1 e C8 e, in un secondo momento, gli atomi C2 e C7.



Ridisegnando la molecola iniziale in modo da rendere evidente l'anello a 8 atomi, si ottiene:



Questa prima elettrociclizzazione è avvenuta in modo con-rotatorio, quindi dato che coinvolge 8π ($4n\pi$) avviene sull'orbitale HOMO, quindi è termica.



Ora si osserva che, per ottenere la configurazione con i due carboni dell'anello C3 e C6 verso l'alto, si deve realizzare una reazione di elettrociclizzazione dis-rotatoria, come indicato nella figura. Dato che sono coinvolti 6π ($4n+2\pi$) avviene sull'orbitale HOMO, quindi è termica.

Soluzione proposta da
 prof. Mauro Tonellato
 ITI Marconi - Padova