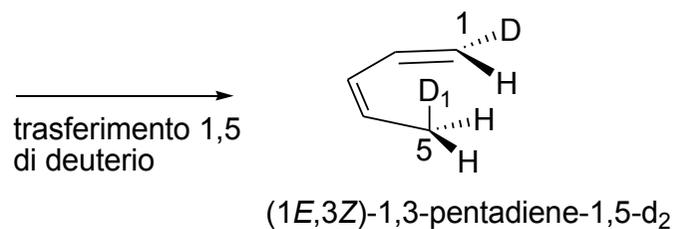
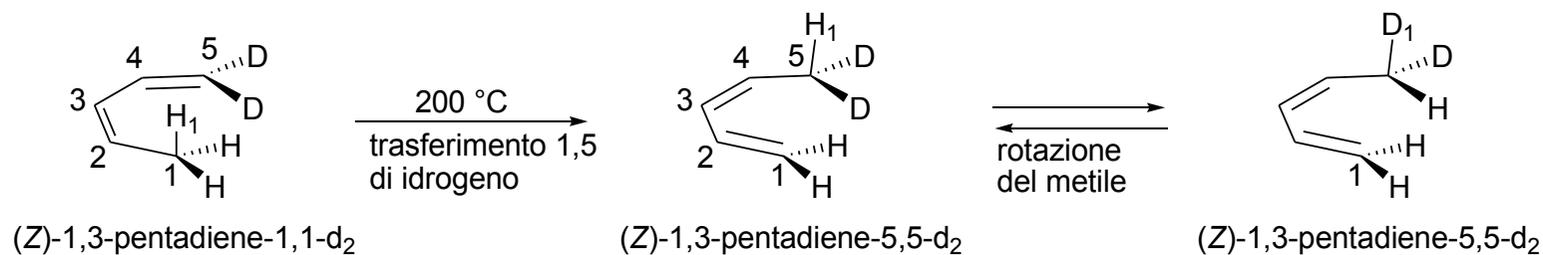
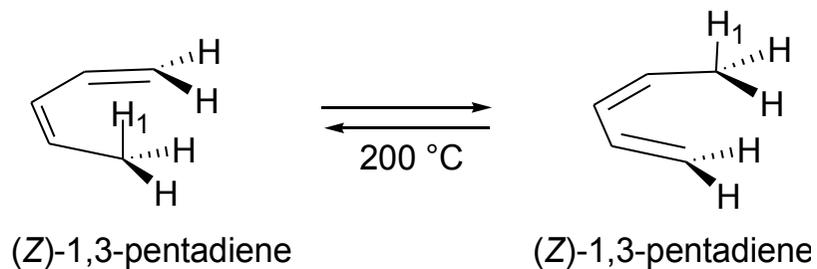
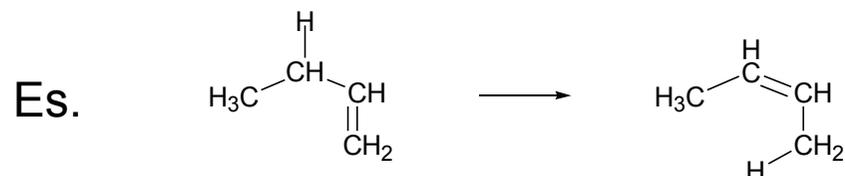


TRASPOSIZIONI SIGMATROPICHE

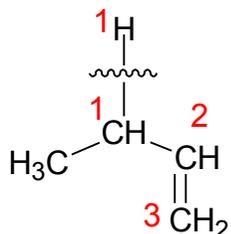
Una trasposizione sigmatropica consiste nel trasferimento di un legame σ da una posizione ad un'altra, lungo una catena polienica, con la contemporanea migrazione dei legami π .



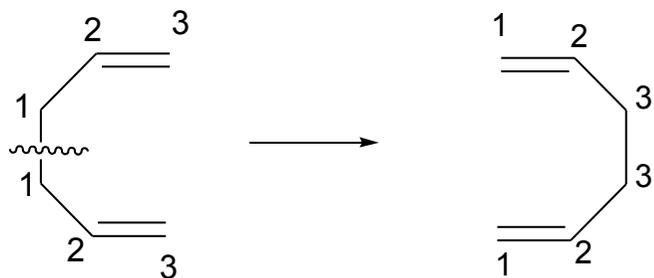
Classificazione delle reazioni sigmatropiche



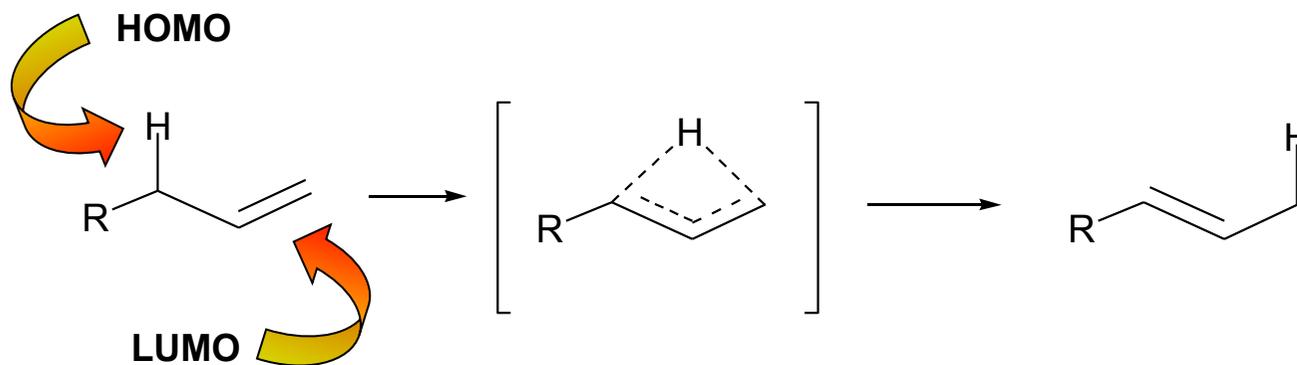
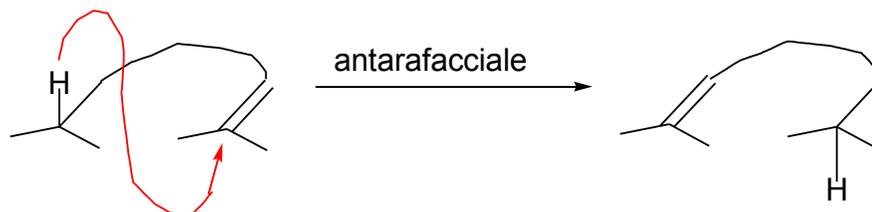
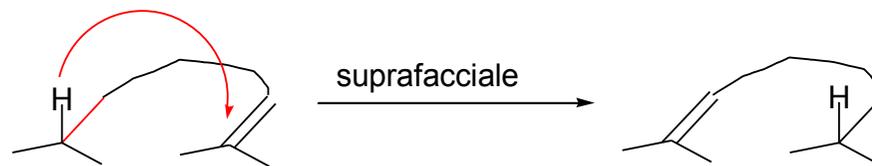
- 1 numeriamo ciascuna catena a partire dal punto in cui si rompe il legame andando verso il sito dove si forma il nuovo legame.



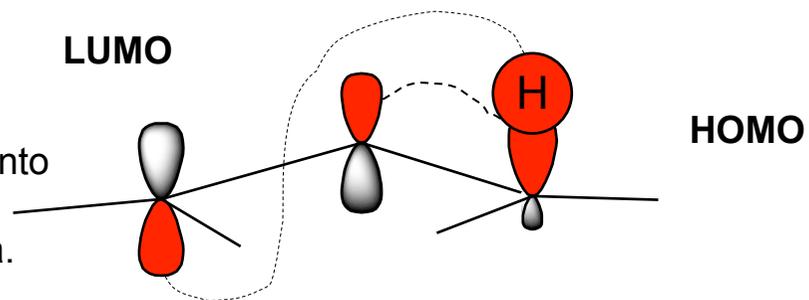
- 2 Ora guardiamo nel sito dove si e' formato il nuovo legame. Questo unisce l'atomo 3 di un gruppo e l'atomo 1 dell'altro gruppo. Indicheremo perciò questa reazione come una sigmatropica **[1,3]**



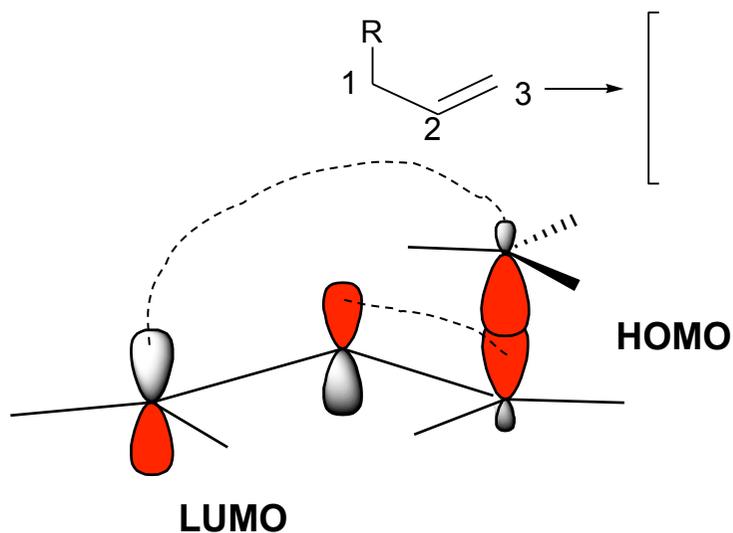
Questa e' nota come una reazione sigmatropica **[3,3]**



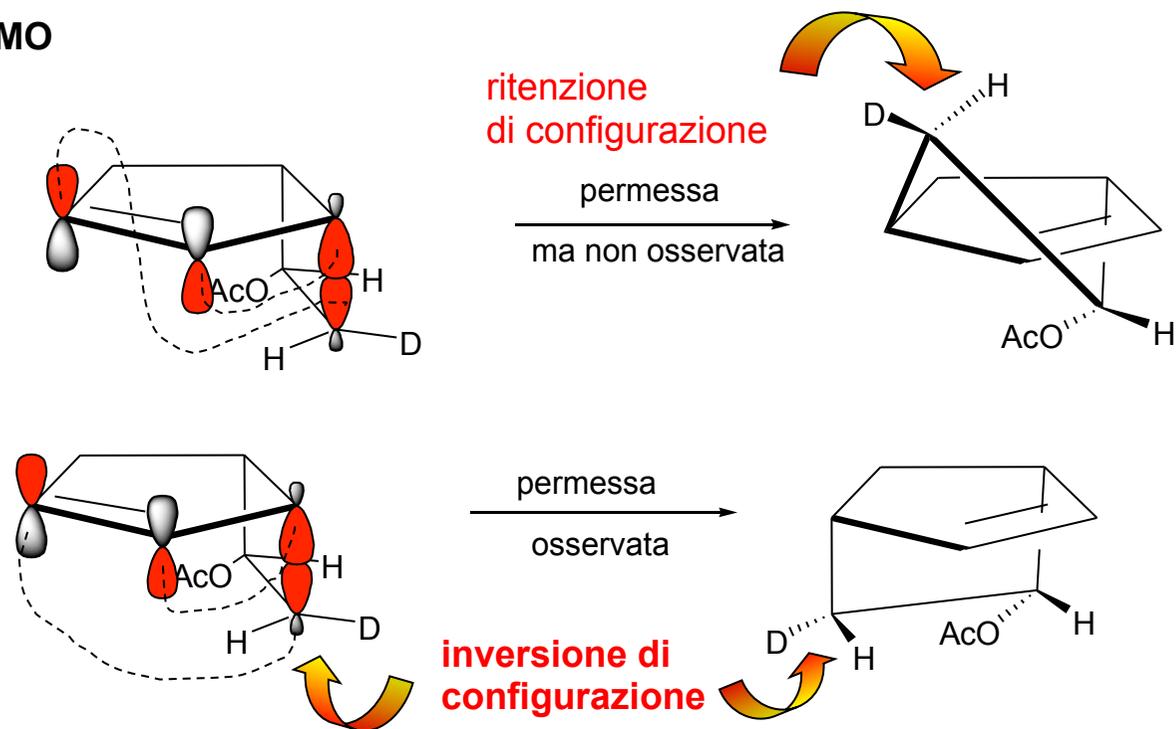
orbitali di frontiera per un riarrangiamento sigmatropico [1,3] antarafacciale.
La reazione non e' mai stata osservata.



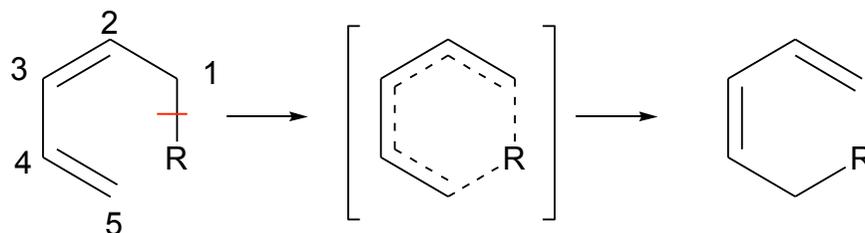
● se invece di H c'e' un gruppo R:



Orbitali di frontiera per un riarrangiamento sigmatropico [1,3] suprafacciale con **inversione di configurazione**



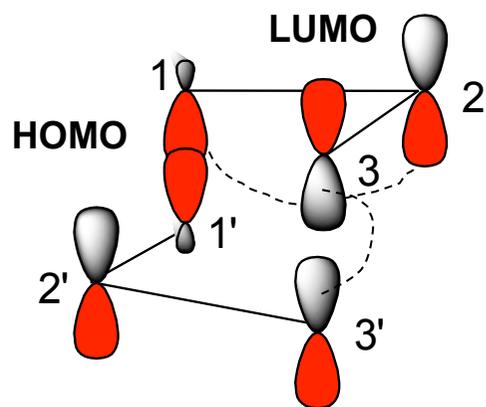
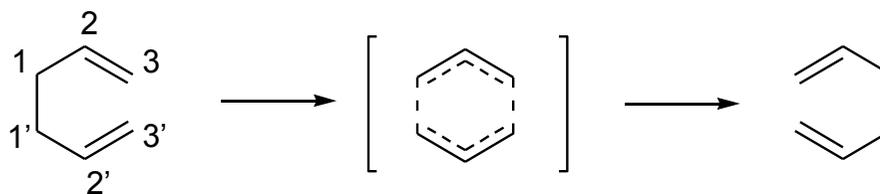
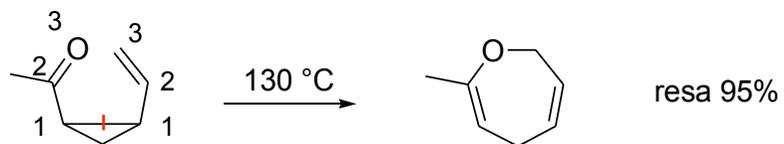
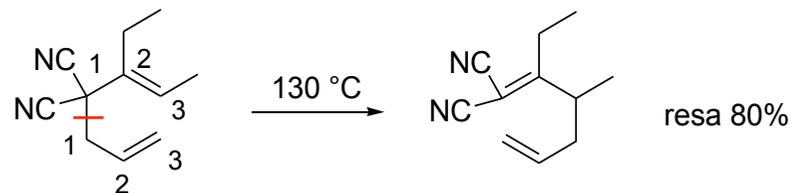
- migrazione suprafacciale di un gruppo alchilico in una reazione sigmatropica termica [1,5]



Orbitali di frontiera per il riarrangiamento sigmatropico [1,5] suprafacciale di un gruppo alchilico

• trasposizione sigmatropica [3,3] – riarrangiamento di Cope

Es.

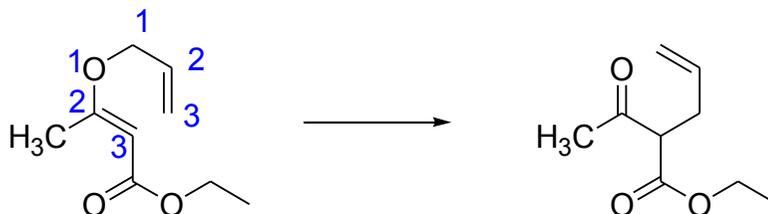


Orbitali di frontiera per il riarrangiamento di Cope

• trasposizione sigmatropica [3,3] – trasposizione di Claisen

E' coinvolta la scissione di un legame σ di un atomo di ossigeno

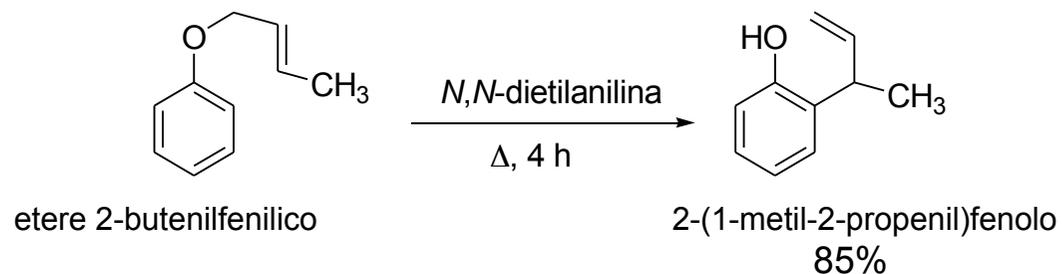
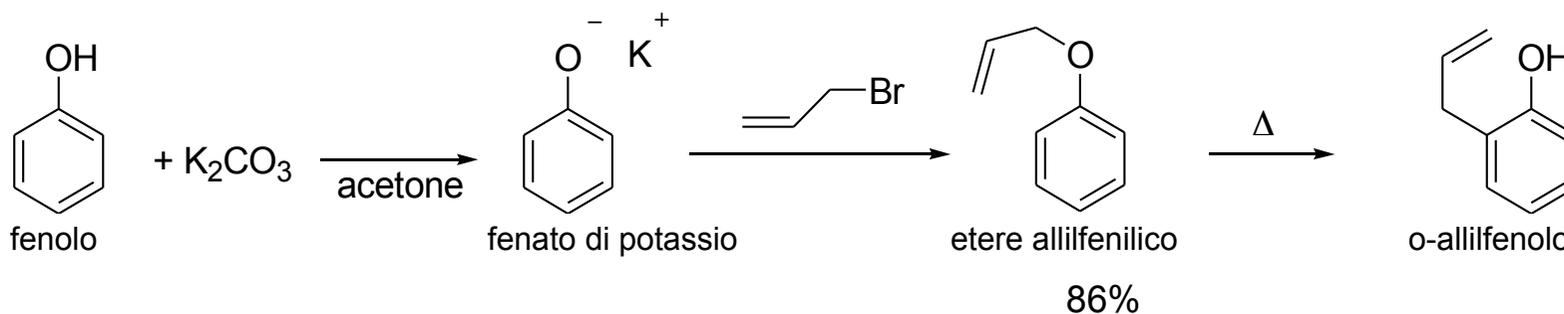
Etere allilico

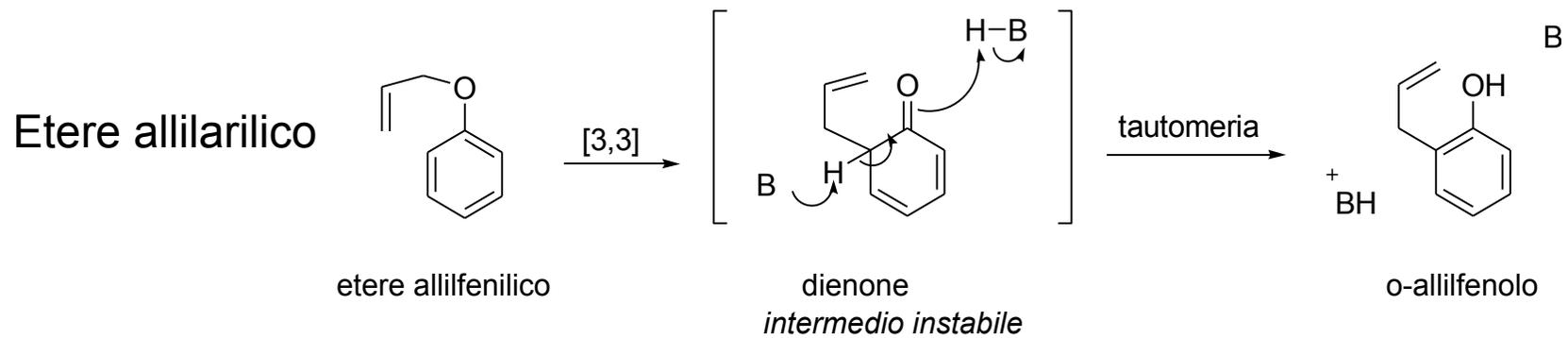


Etere O-allilico dell' enolo dell' acetacetato di etile

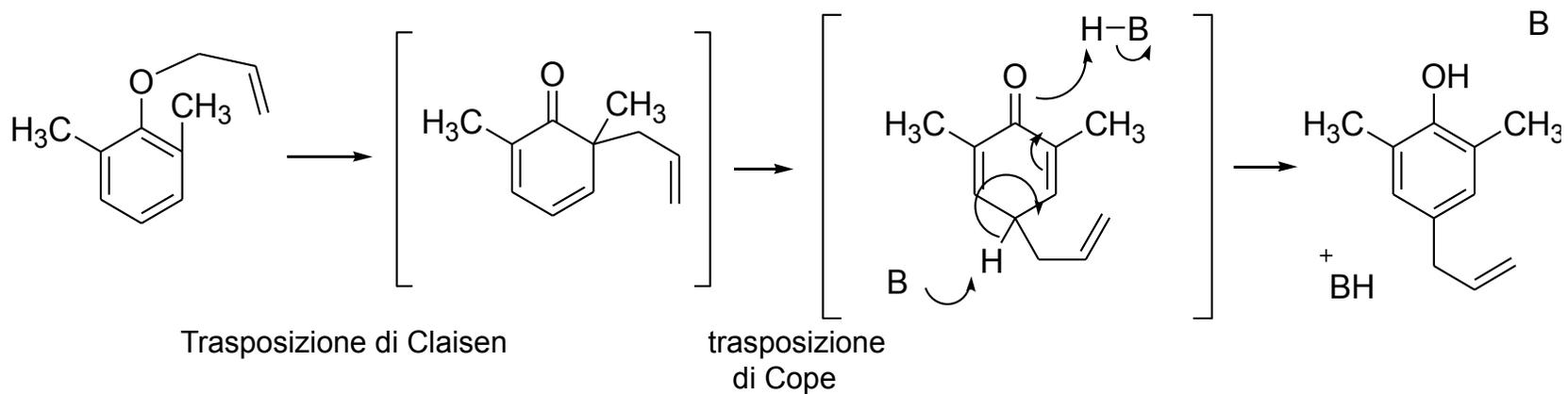
2-allilacetato di etile

85%

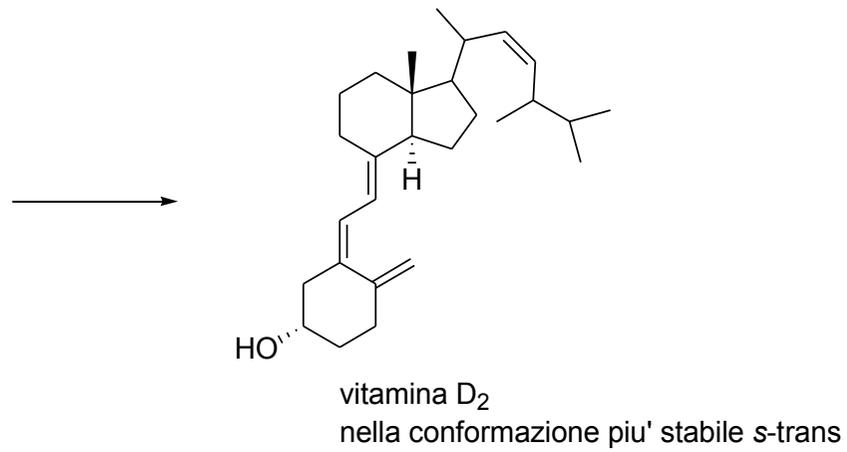
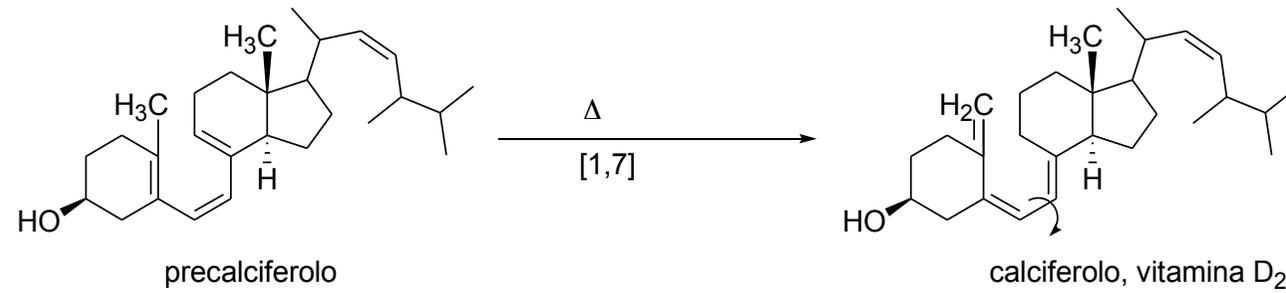




- quando e' occupata la posizione orto:



E in natura?.....



ESERCIZI

