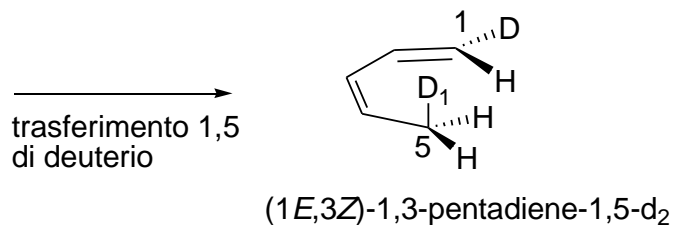
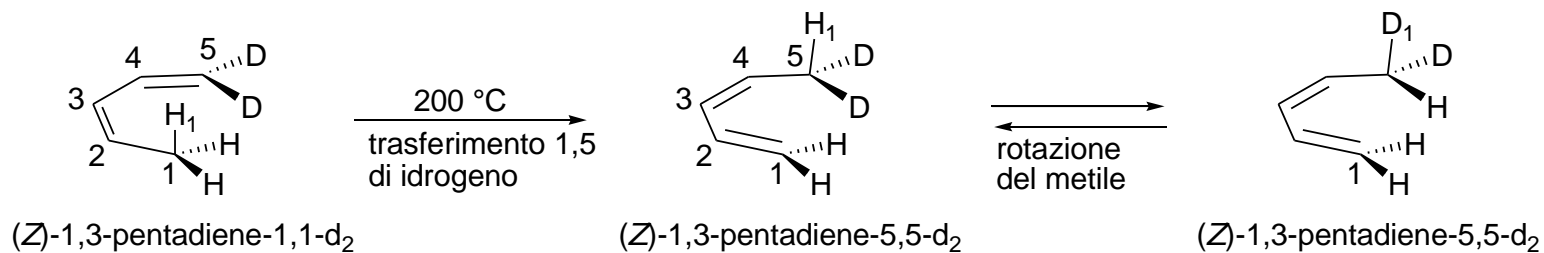
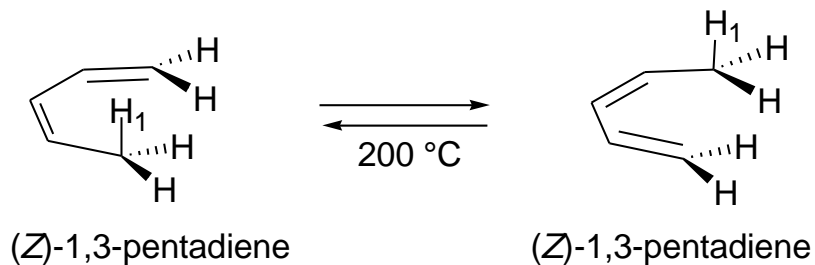
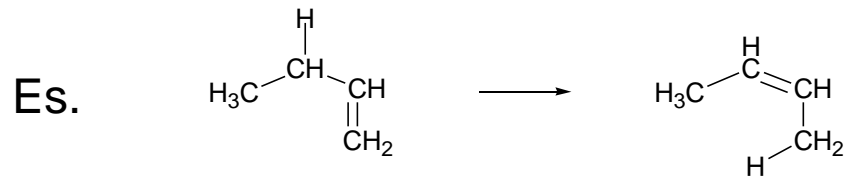


# TRASPOSIZIONI SIGMATROPICHE

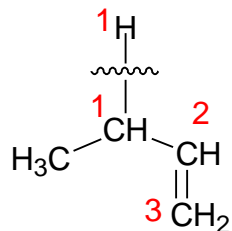
Una trasposizione sigmatropica consiste nel trasferimento di un legame  $\sigma$  da una posizione ad un'altra, lungo una catena polienica, con la contemporanea migrazione dei legami  $\pi$ .



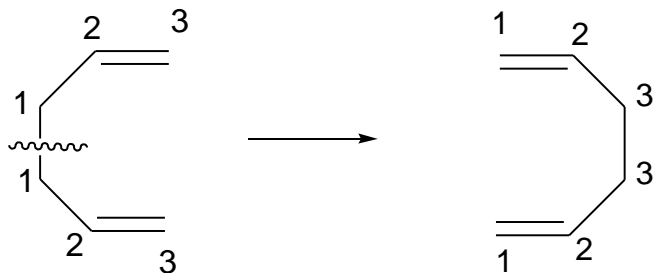
# Classificazione delle reazioni sigmatropiche



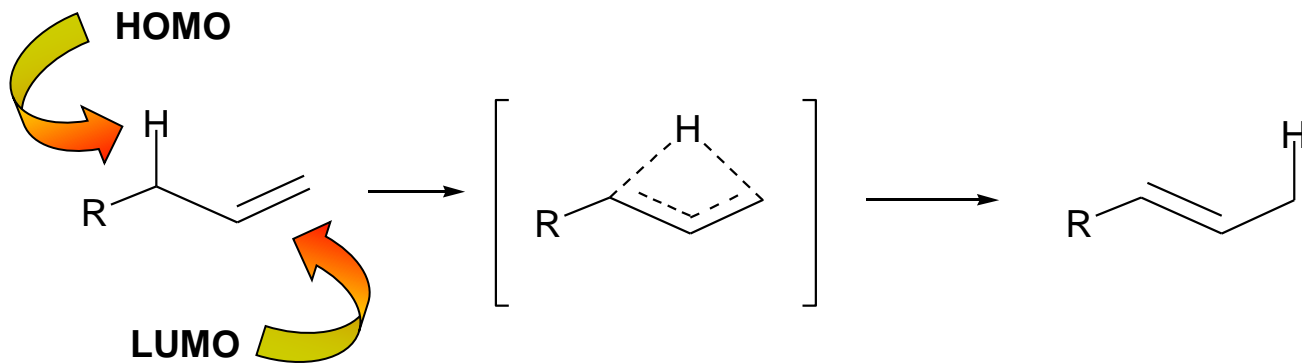
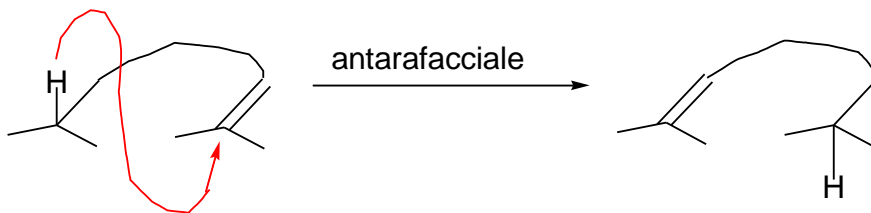
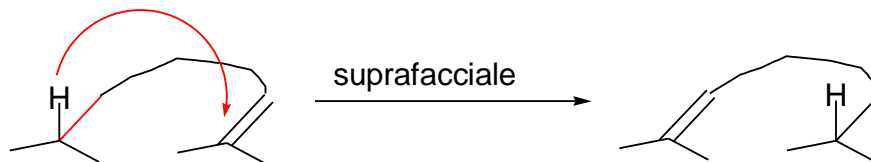
- 1** numeriamo ciascuna catena a partire dal punto in cui si rompe il legame andando verso il sito dove si forma il nuovo legame.



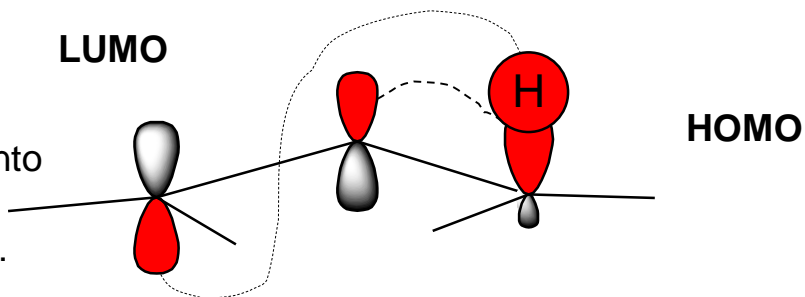
- 2** Ora guardiamo nel sito dove si e' formato il nuovo legame. Questo unisce l'atomo 3 di un gruppo e l'atomo 1 dell'altro gruppo. Indicheremo perciò questa reazione come una sigmatropica **[1,3]**



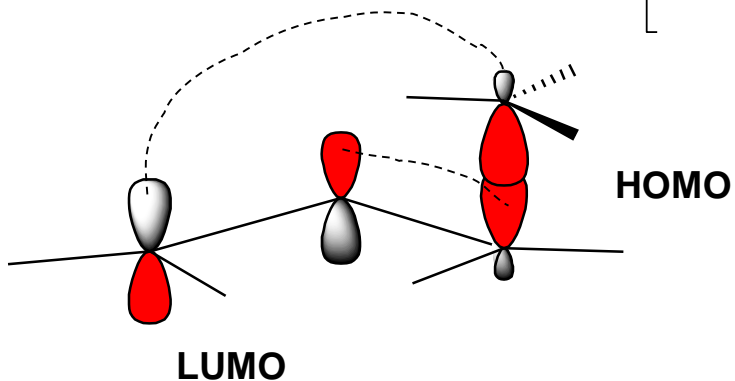
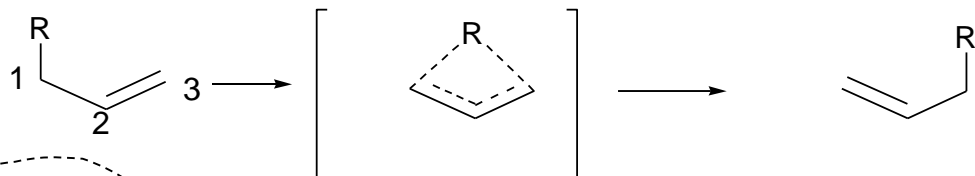
Questa e' nota come una reazione sigmatropica **[3,3]**



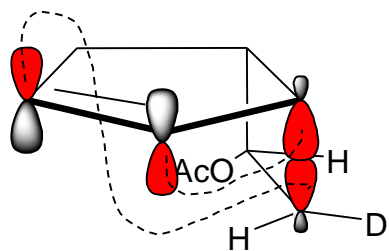
orbitali di frontiera per un riarrangiamento sigmatropico [1,3] antarafacciale.  
La reazione non e' mai stata osservata.



● se invece di H c'e' un gruppo R:

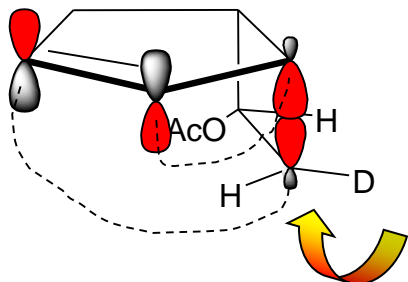
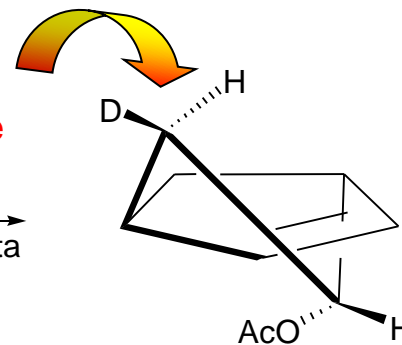


Orbitali di frontiera per un riarrangiamento sigmatropico [1,3] suprafacciale con **inversione di configurazione**



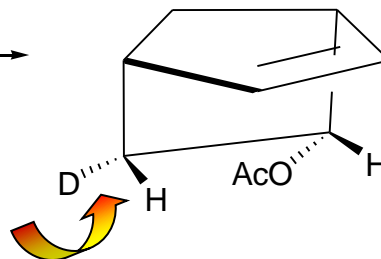
ritenzione di configurazione

permissa  
ma non osservata

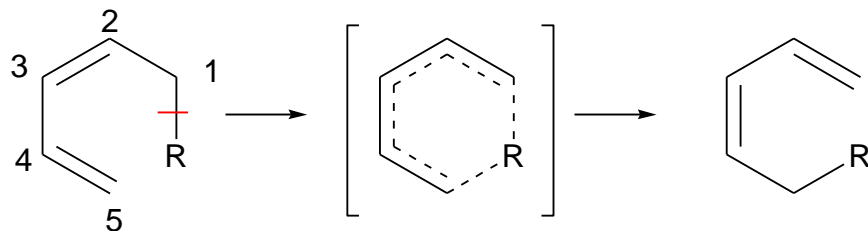


inversione di configurazione

permissa  
osservata



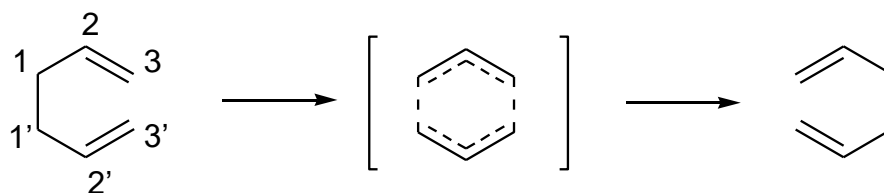
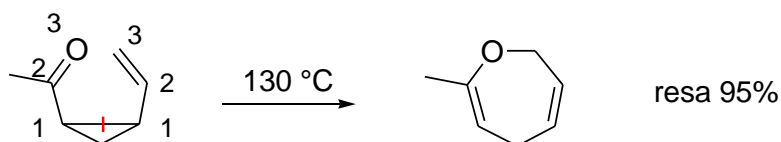
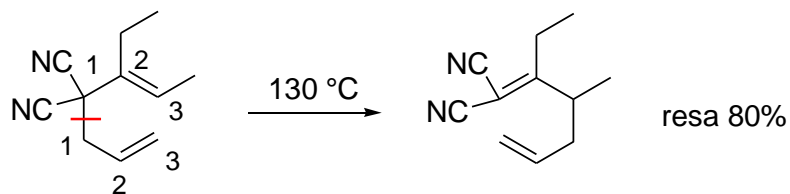
- migrazione suprafacciale di un gruppo alchilico in una reazione sigmatropica termica [1,5]



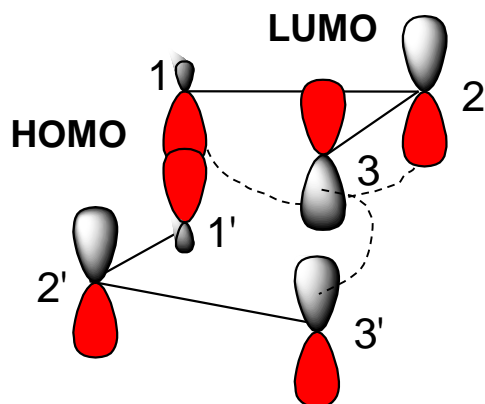
Orbitali di frontiera per il riarrangiamento sigmatropico [1,5] suprafacciale di un gruppo alchilico.

## ● trasposizione sigmatropica [3,3] – riarrangiamento di Cope

Es.



stato di transizione

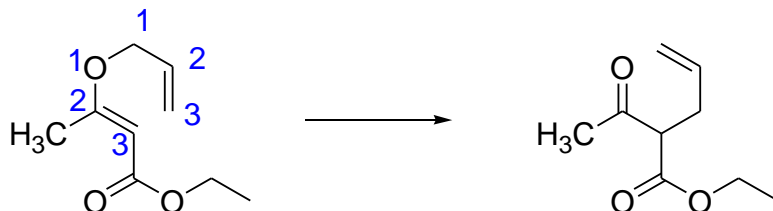


Orbitali di frontiera per il riarrangiamento di Cope

## ● trasposizione sigmatropica [3,3] – trasposizione di Claisen

E' coinvolta la scissione di un legame  $\sigma$  Carbonio-Ossigeno

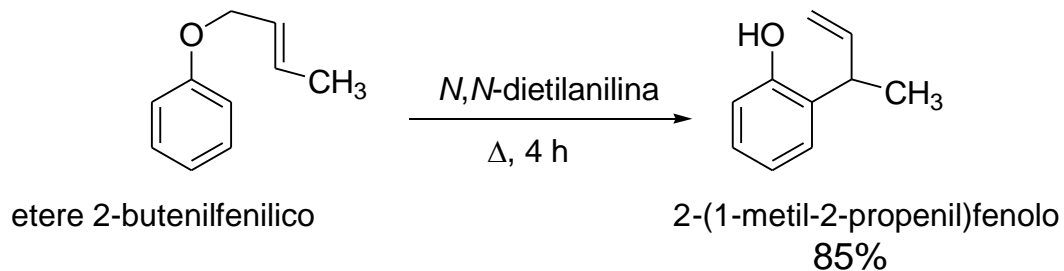
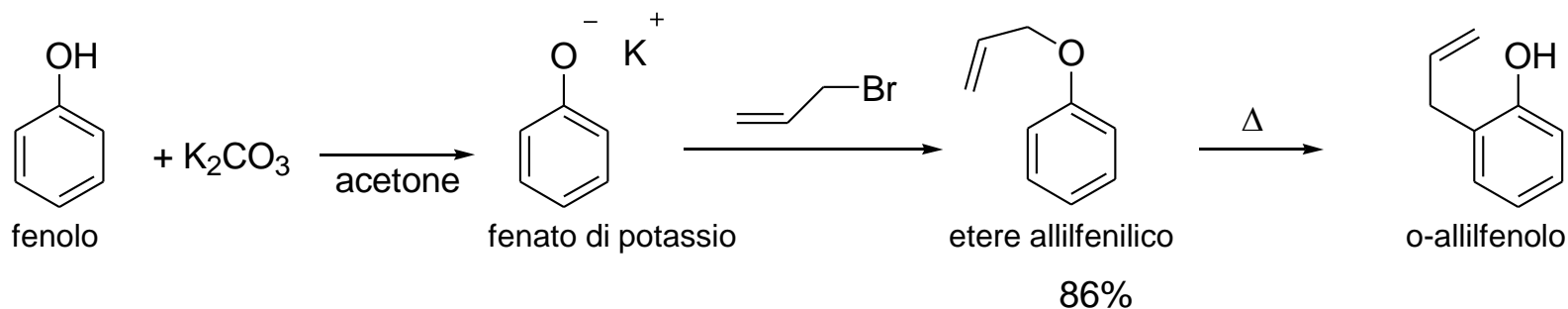
Etere allilico



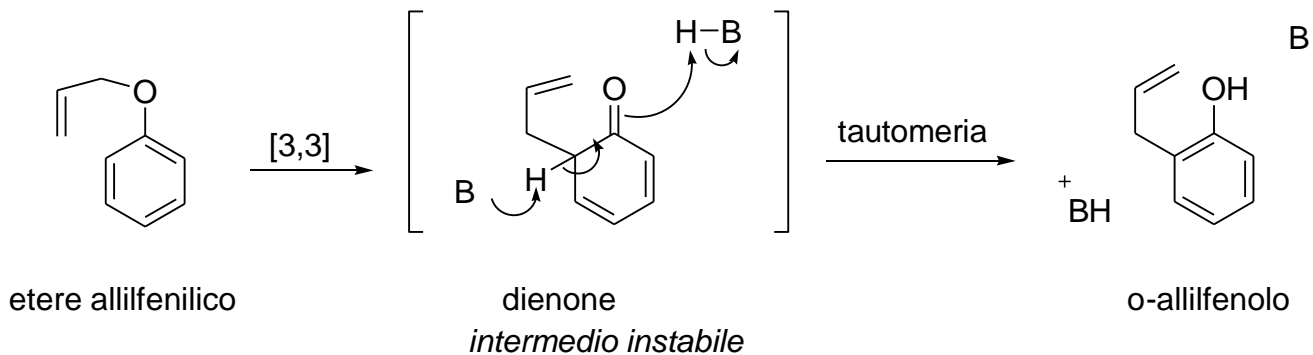
Etere O-allilico dell'enolo dell'acetacetato di etile

2-allilacetato di etile

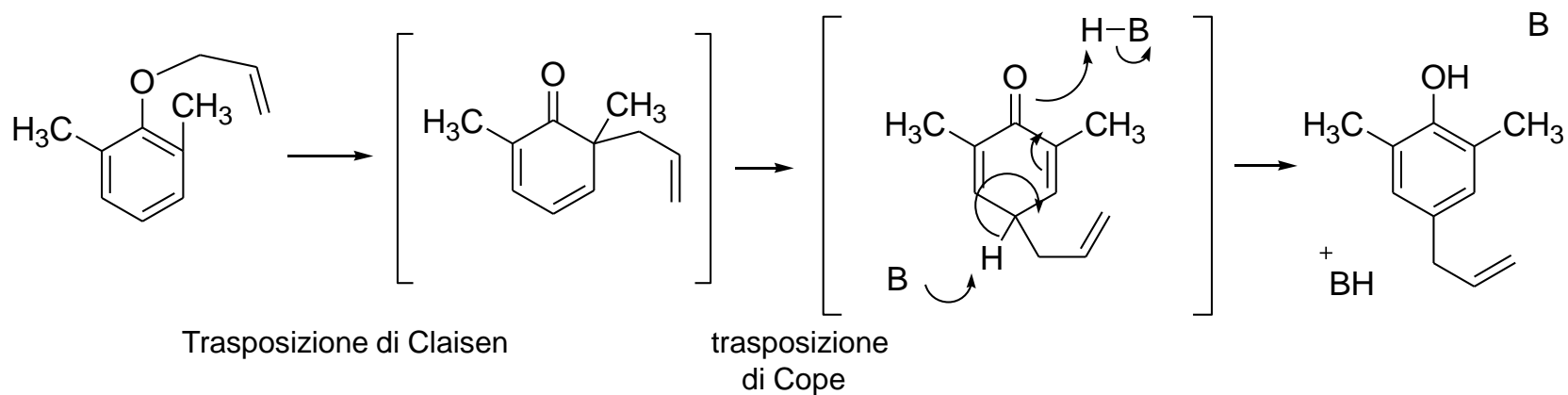
85%



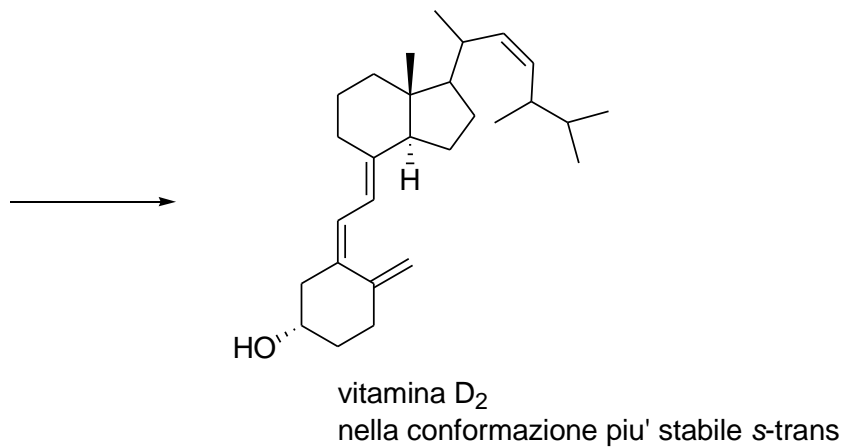
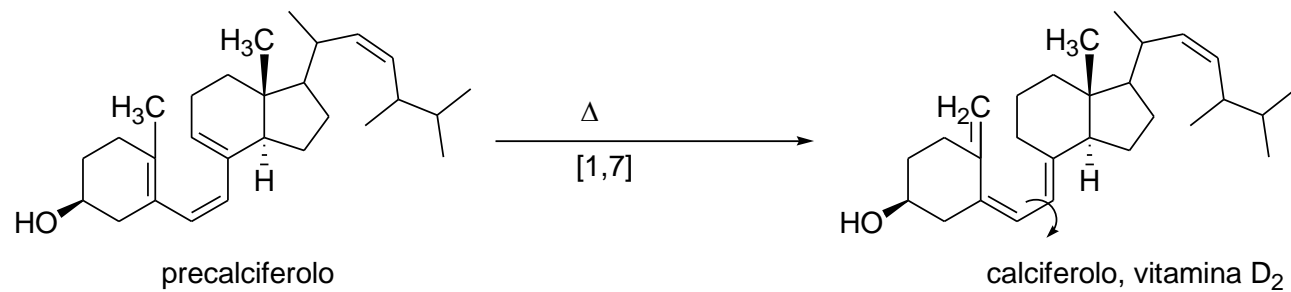
## Etere allilarilico



- quando e' occupata la posizione orto:



E in natura?.....



# ESERCIZI

