

AC36: Reactions péricycliques

① **Di° EUDAC** - Rx X du laqueulle 1 réorganisateur concerté des liaison a lieu (étape - état de transit cycliq. conjugué) Réorg. Exple - cycloaddite, réarrangement sigmatropiq (sauf di° de Diene) 2 autres cas de réorg. di° autre di° G⁻ = transposé, étherocyclique
 → Réorganisateur concerté des @ = délocalisables @ II sur la cycle de formation de 2° G⁻, supprime de 2° T

I) Cycloaddite

1) **Cycloaddite [4+2] activée par voie Hering (3n) Gruber 1937**
 Rx de DA. (AN 1957) Rx de carbocène + tétrane + tétracyanoéthylène + contrôle d'orientation / CCM.
 Δ tétrane peut faire braver CCM → solubilisé ds DCH @ Spdm
 IR bel - fissés au diène / Rx exoth. sur JD 38

Δ lancement de la rx + suivi CCM.

① **Eg° de Rx** dieng NRT, Règles de Woodward Hoffmann (concerté) sym orbitalaire. (H → PNA 581 ac Fukui).
 Indate C-C négativelectives + stéréosélectivité centrale
 S contrôle orbitalaire frontalier (Fukui) = supra-supra (ou anti) Cyane = N NRT qui diénoophile (E₂) = BV - Diène (N₂) peu onchit con délocalisato → conformation cis bicyclic
 Rx asymétrique concerté quistoc / recourant d'ordre de @gratiff
 Téluene = cycloaire → substitués diène et diénoophile -
 Colarite gent = D de transfert de chg. entre réactif (Jaum = II)
 Règle d'Allen → synthèse stéréosélect. + utilisé par la réal.

TF = persistance à avoir des ac de l'nde di@ engagé #.

2) Cycloaddite [2+2] activée/voie photox (3n) Act. X n° 235, 2000.

Cycloaddite du cyclohexadiène + tétracyanoéthylène
 Substitués de la cétone + distillato pr cyclohexadiène -
 suivi CRT + UV-visible = bel → IR.
 Rx des halles en quartz et solide substitués de 1 vérifier à part.

Δ Neiz en place du distillat, lancement radical, IR -

① **Eg° de conjugée** → cyclohexadiène -
 Réactif + acyl Woodward-Hoffmann. A: seu
 Inverse = forme 1 cycle sur 1 réactif peu fonctionnalis.
 Réactif facile -

Cycloaddite [2,2] = approche supra supra - con sym. du cycle.
 Rx photochimie ← règles de U-H. @ Dieng de carbocène
 Rayons UV = très énergiq - être à optimal car spectre réactif

IR: Cycloaddite = TB MS 3 entre ax péricycliq pr élimin
 fonctionnel.

II Transposé sigmatropiques (3n) JD 49 p 215.

Transposé de Claisen
 Δ pirog Δ au max (en bain huile) - Suivi CCM
 Suiper ax à 1430 pr extracte (bps) + covact.
 Δ neutraliser NaOH / HCl ds 1 ballon. ss agitator.

Δ IR, extracte + lavage, spectre IR, N₂

① **Eg° de Rx** (ac numéros atomes).
 bel transposé sigmatropiq [3,3] = migration di° 1° Diene
 réorganisateur du syst. II.
 Rx concerté ic ET pelaire (B) - 2° H N E a ?
 Règles de Deussen - Zimmerman. (Vie B → ET aromatis)
 Extracis - Lavage: NaOH de proctone la phénol si lag - Extracis
 lag 1° élimine action réactif - HCl reprotone phénolate → 2° eng.

ou Transposé diazo-coppe ID 50 p 217 (235)
 RMN + IR
 Δ Extrachlavage, IR.

① **Rx péricycliq** ∈ Abreuz synthèses multistapes -
 Autre C-C = Ioniq, radicalaire, ...