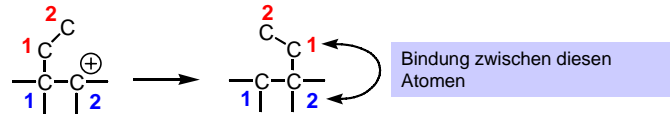


8. Umlagerungen

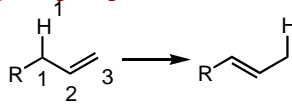
Definition

- Umlagerungen = Reaktionen, bei denen ein Substituent oder eine Gruppe an ein anderes Atom wandert
- **Formale Klassifizierung:** ausgehend von der gelösten Bindung werden die Atome nach beiden Seiten fortlaufend nummeriert.
- das Zahlenpaar gibt dann an, zwischen welchen Atomen im Produkt eine Bindung ausgebildet wird.

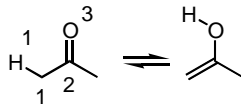
[1,2]-Umlagerung {[1,2]-shift}



[1,3-H]-Umlagerung



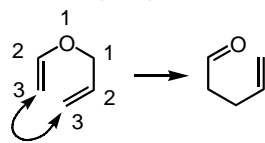
Keto-Enol-Tautomerie entspricht formal einer [1,3-H]-Umlagerung



Umlagerungen

[3,3]-Umlagerung

- Bsp.: Claisen-Umlagerung

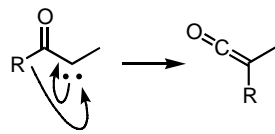


Neue Bindung entsteht zwischen diesen Atomen

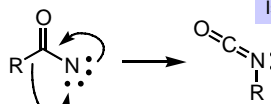
Triebkraft von Umlagerungen

Triebkraft von [1,2]-Umlagerungen

- an einem C-Atom im Substrat tritt ein Elektronensextett auf
- Sextett kann ein **Carben-C** oder ein **Carbokation-C** sein
- Triebkraft der Umlagerung ist hoch, falls sie zu einer All-Oktett-Spezies führt
- **Bsp.:** Quantitative Umlagerung von **Acylcarbenen** oder von **Acylnitrenen**



Sextett am C



Isocyanat

Sextett am N

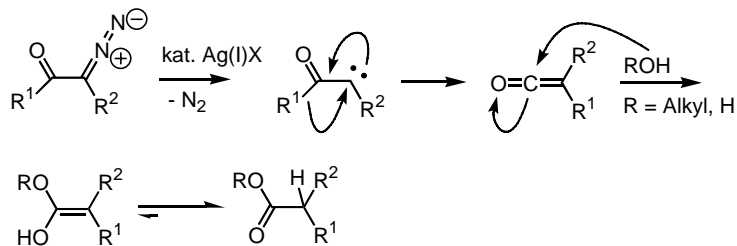
Umlagerung von Carbenium-Ionen

- es bildet sich wieder ein Carbenium-Ion aus
- **Quantitative Umlagerung:**
- falls das neue Carbenium-Ion besser stabilisiert ist
- falls eine Verringerung der Ringspannung im Zuge der Umlagerung möglich ist
- falls eine irreversible Folgereaktion auftritt

Wolff-Umlagerung

Umlagerung von α -Diazoketonen

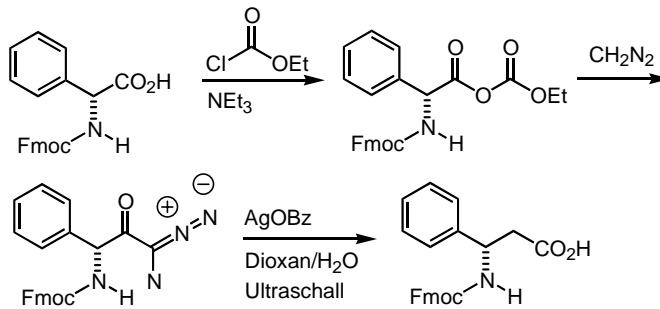
- über Ketocarbene entstehen Ketene
- die Ketene werden mit Nucleophilen abgefangen
- **H₂O: Carbonsäuren**
- **ROH: Carbonsäureester**
- Reaktion wird metallkatalysiert oder photochemisch durchgeführt



Wolff-Umlagerung

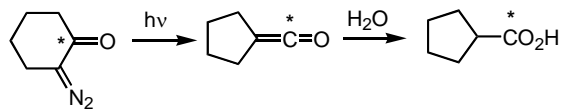
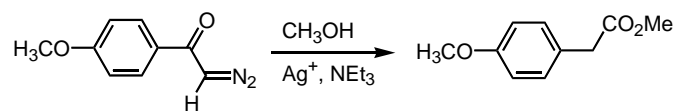
Verwendung: Homologisierung von Carbonsäuren (= Arndt-Eistert-Synthese)

- Säurechloride werden zu Diazoketonen verlängert und dann umgelagert
- **Bsp.:** Darstellung von β -Aminosäuren
- Sewald, N. et al: Synthesis of Fmoc- β -Homoamino Acids by Ultrasound-Promoted Wolff Rearrangement. *Synthesis* **1998**, 837-841



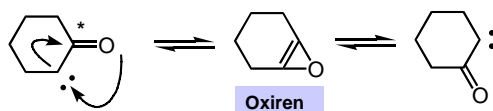
Wolff-Umlagerung

Weitere Beispiele



Cyclische α -Diazoketone unterliegen einer Ringkontraktion

Nutzung: Halbleiter-Industrie (bestrahlte Region auf dem Chip lässt sich als Salz der Säure entfernen)



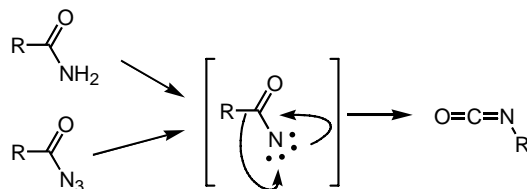
Wichtige Frage:

Oxirene als Zwischenstufen (in diesem Fall nicht)
In anderen Fällen nachgewiesen (K.P. Zeller, Univ. Tübingen)

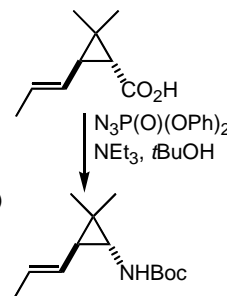
Umlagerungen am Stickstoffatom

Umlagerungen durch ein Elektronensextett am Stickstoffatom

- beim Curtius- und Hofmann-Abbau werden formal Nitrene durchlaufen
- Nitrene entstehen nicht in freier Form (konzertierte Prozesse)

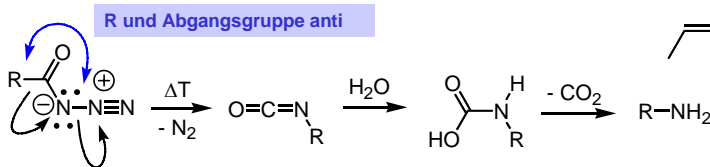


Bsp.: Curtius



Curtius-Abbau

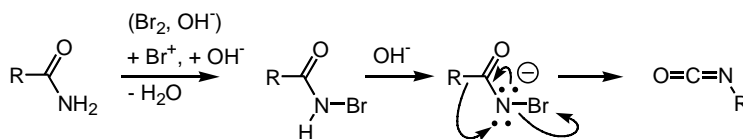
- Umlagerung von Säureaziden zu Isocyanaten
- Wanderung erfolgt synchron zur Abspaltung von N₂
- Hydrolyse der Isocyanate ergibt die nicht stabile Carbaminsäure (decarboxyliert)
- mit Alkoholen erhält man Carbamate (Urethane)



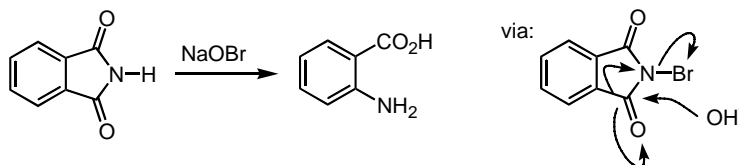
Umlagerungen am Stickstoffatom

Hofmann-Abbau

- Alternative zum Curtius-Abbau
- Einwirkung von Hypohalogenit auf Säureamide
- Bildung eines **Halogenamids** (kann manchmal isoliert werden)
- unter Halogenwasserstoff-Abspaltung und Umlagerung bildet sich das **Isocyanat**
- aus letzterem bildet sich das Amin



Bsp.: Anthranilsäure aus Phtalimid



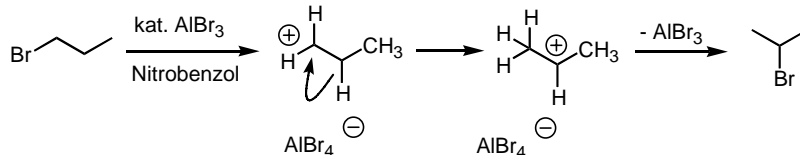
Wagner-Meerwein-Umlagerung

Prinzip

- 1,2-Umlagerung von H-Atomen oder Kohlenwasserstoffresten in **Carbenium-Ionen** (ohne Heteroatome an beiden beteiligten Atomen)
- werden stets als **Teil einer Reaktionssequenz** beobachtet
- unterschiedliche Varianten der Generierung und Vernichtung der Carbenium-Ionen

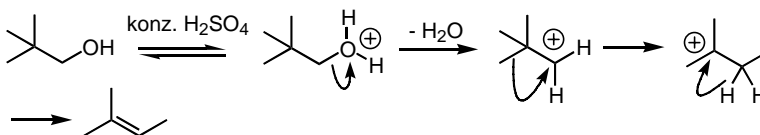
Isomerisierung eines Alkylhalogenids

- 2-Brompropan ist stabiler als 1-Brompropan



Wanderung von Kohlenstoffatomen

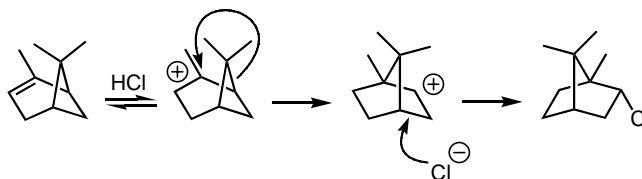
- E1-Eliminierung aus einem Alkohol
- primäres Neopentylkation



Wagner-Meerwein-Umlagerung

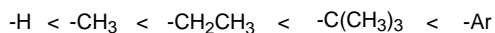
Generierung eines Carbenium-Ions durch Protonierung einer Doppelbindung

- Umlagerung des Pinan-Gerüsts in das Camphan-Gerüst (Ringspannung, tertiäre Alkylgruppen wandern relativ leicht)
- wegen des Abbaus der Ringsspannung ist die Umlagerung von einem tertiären in ein sekundäres Carbenium-Ion möglich
- **Hinweis:** in Camphan-Systemen und anderen Terpenen sind Umlagerungen recht häufig



Wanderungstendenz

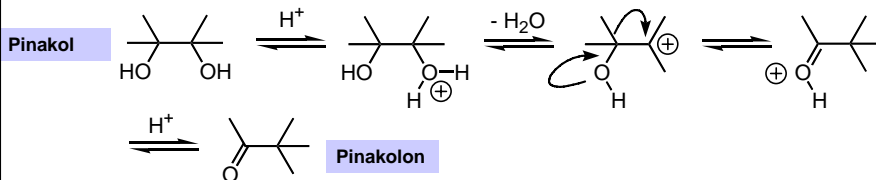
- falls die sterischen Gegebenheiten es zulassen, wandert derjenige Rest, dessen nucleophile Kraft am größten ist



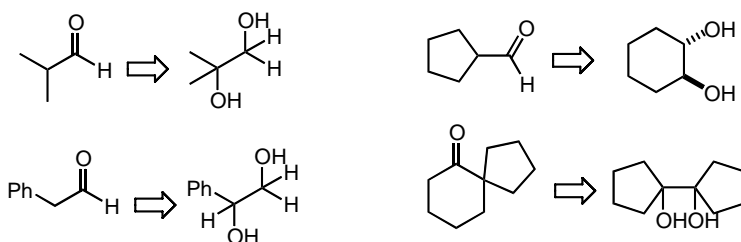
Pinakol-Pinakolon-Umlagerung

Ketone bzw. Aldehyde aus 1,2-Diolen

- Dehydratisierung von 1,2-Diolen (oft beide C tertiär) in Gegenwart von Säure unter Bildung einer Carbonylverbindung
- Bezeichnung kommt vom Trivialnamen des einfachsten derartigen Glykols, Pinakol



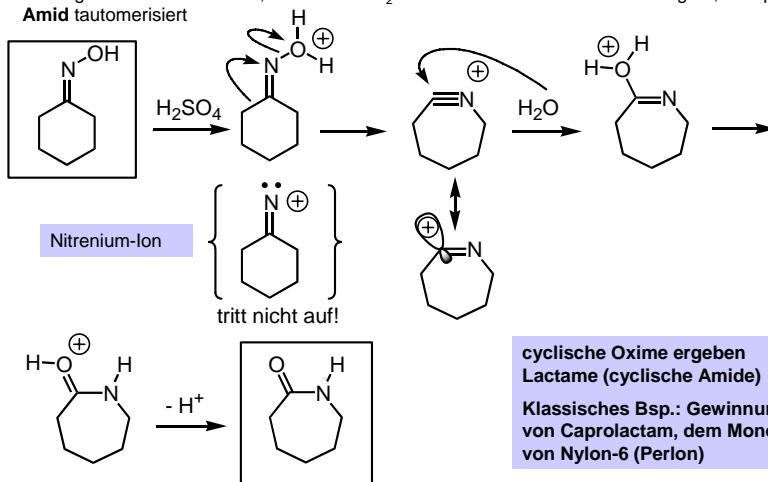
Beispiele



Beckmann-Umlagerung

Umlagerung von Ketoximen zu Amid

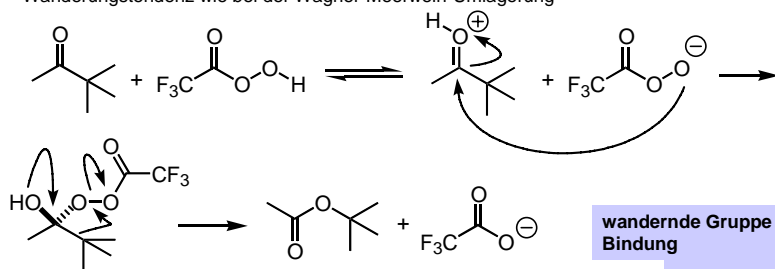
- Umlagerung von Ketoximen, durch Austritt der OH-Funktion unter formaler Bildung eines **Nitrenium-Ions** (tatsächlich wird die Bildung des Nitrenium-Ions durch die Umlagerung vermieden)
- Generierung der Abgangsgruppe: Protonierung, Tosylierung, Koordination mit einer Lewis-Säure
- es wandert der zur OH-Funktion *trans*-ständige Rest
- Bildung eines **Nitrilium-Ions**, welches mit H_2O zu einer **Imidocarbonsäure** reagiert, die spontan zum **Amid** tautomerisiert



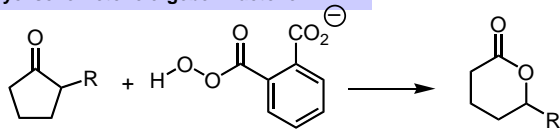
Baeyer-Villiger-Umlagerung

Umwandlung von Ketonen in Ester

- Einschlebung eines O-Atoms neben der C=O-Gruppe
- **Persäure** addiert sich protonenkatalysiert an die C=O-Doppelbindung
- es bildet sich ein **α -Hydroxyperoxyester** mit einer sehr labilen O-O-Bindung (bricht ohne Protonierung)
- die O-O-Bindungsspaltung wird von einer [1,2]-Verschiebung begleitet
- Wanderungstendenz wie bei der Wagner-Meerwein-Umlagerung



Cyclische Ketone ergeben Lactone



Magnesium monoperoxyphthalat Hexahydrat

