

4.13 Umlagerungen

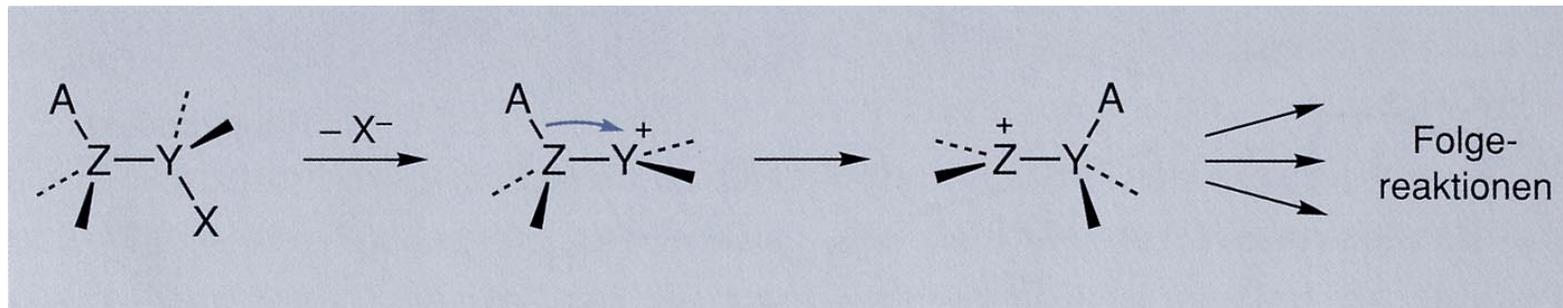
Reaktionen, bei denen nicht nur funktionelle Gruppen umgewandelt, eingeführt oder abgespalten werden, sondern auch das Grundgerüst des Moleküls verändert wird.

Allgemein:

X:

A:

Y,Z:

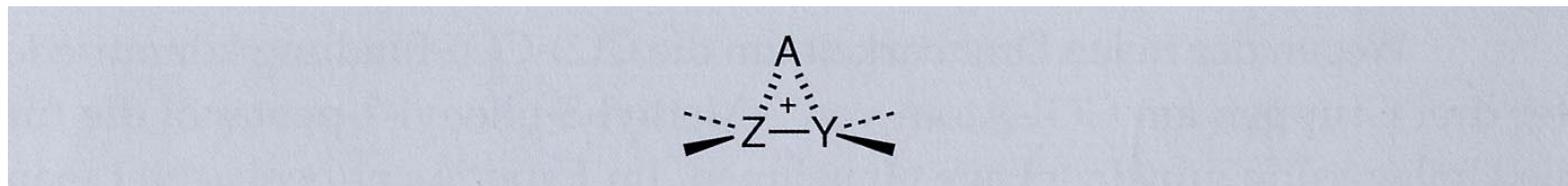


Konkurrenz:

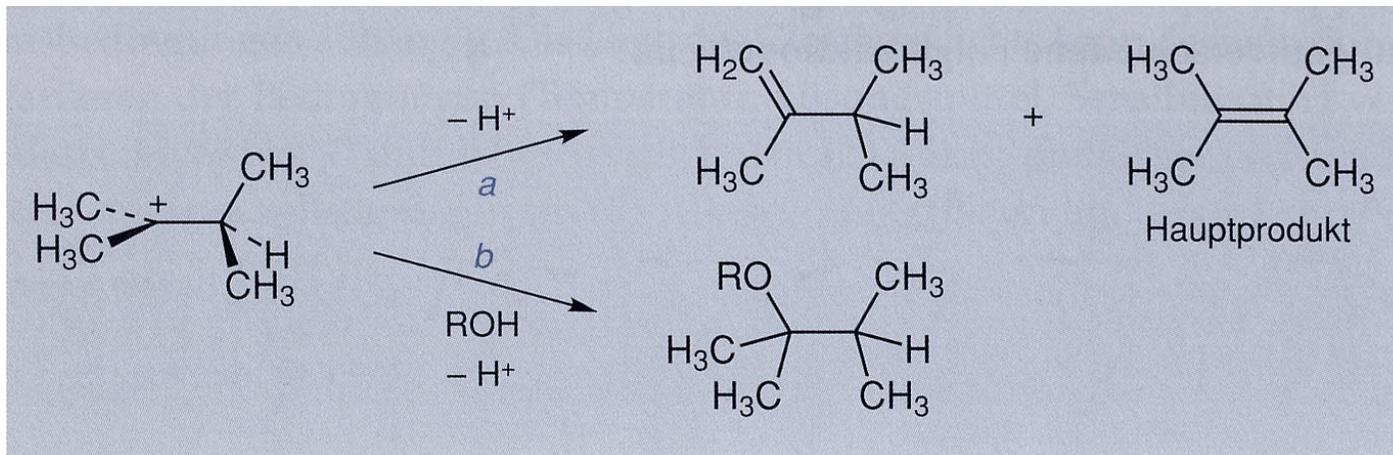
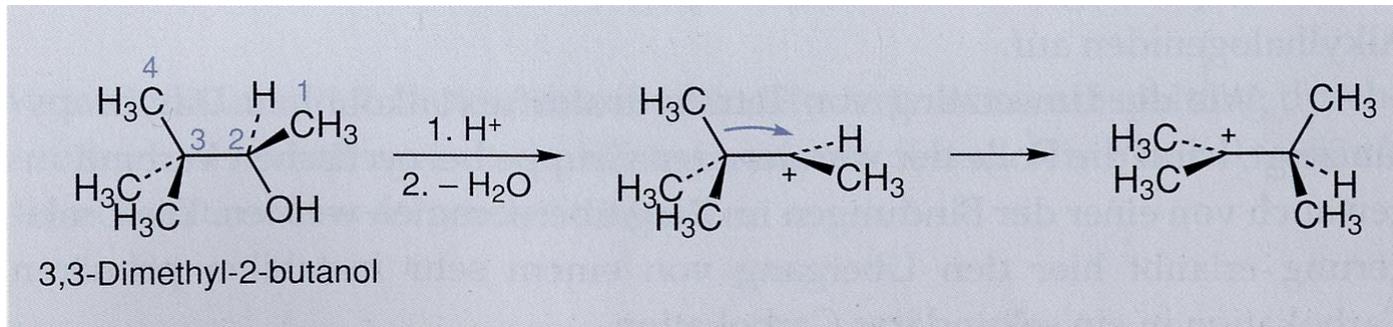
A und X müssen sein; in einer Ebene

die Gruppe A wandert mit den zugehörigen Bindungselektronen; löst sich nicht vollständig vom Molekül; intramolekularer Übergangszustand ist wahrscheinlich (externe Reagenzien konkurrieren nicht);

weiterer Hinweis:



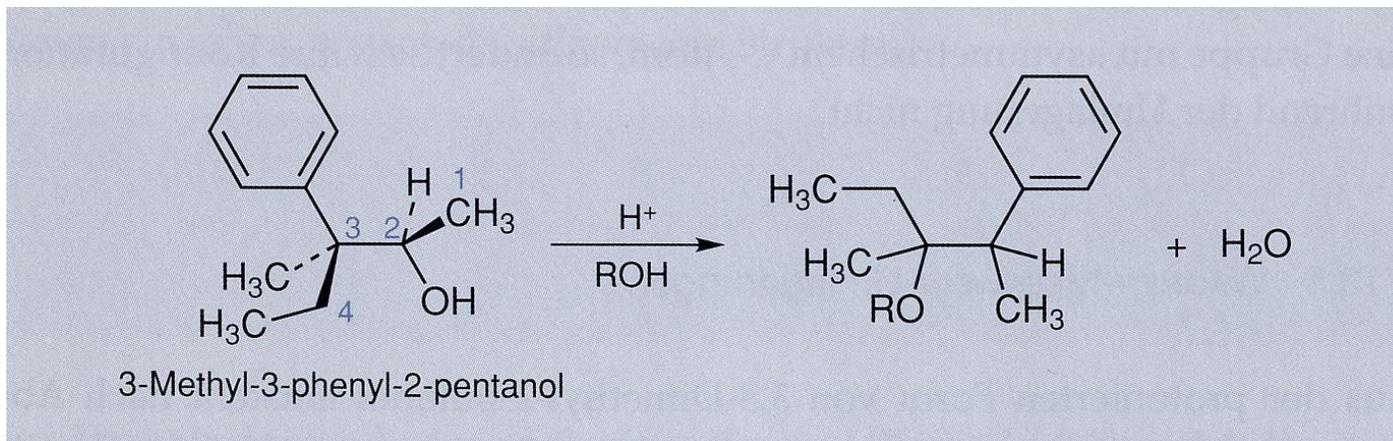
Wagner-Meerwein-Umlagerungen:



a:

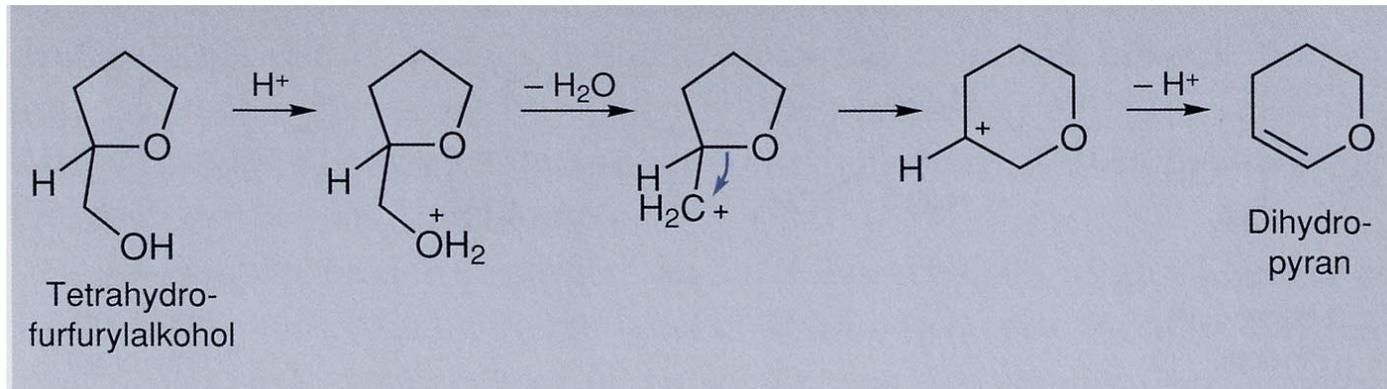
b:

Weiteres Beispiel:



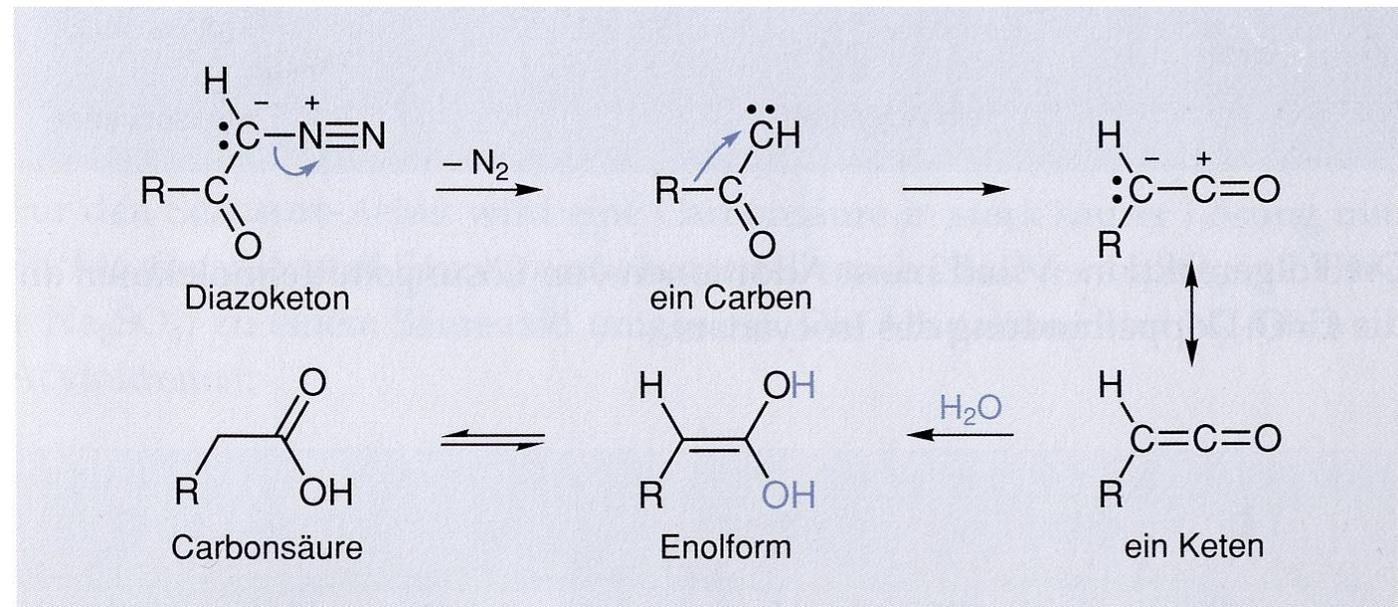
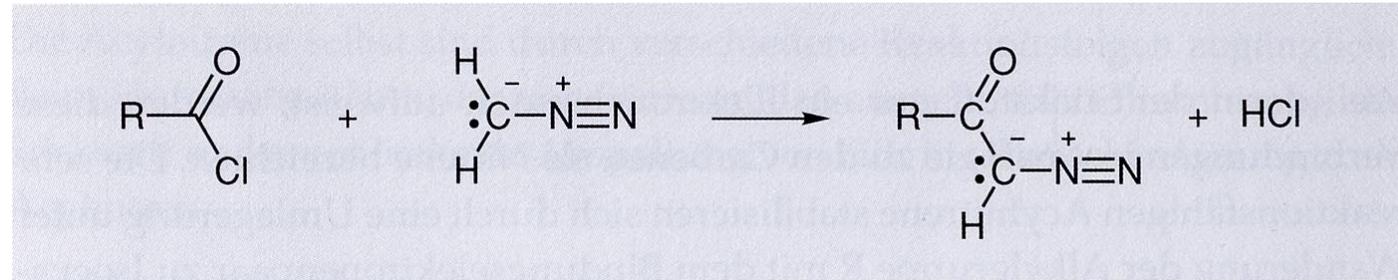
Beachte:

Weiteres Beispiel:



Umlagerungen über ein Atom mit Elektronensextett:

Wolff-Umlagerung:

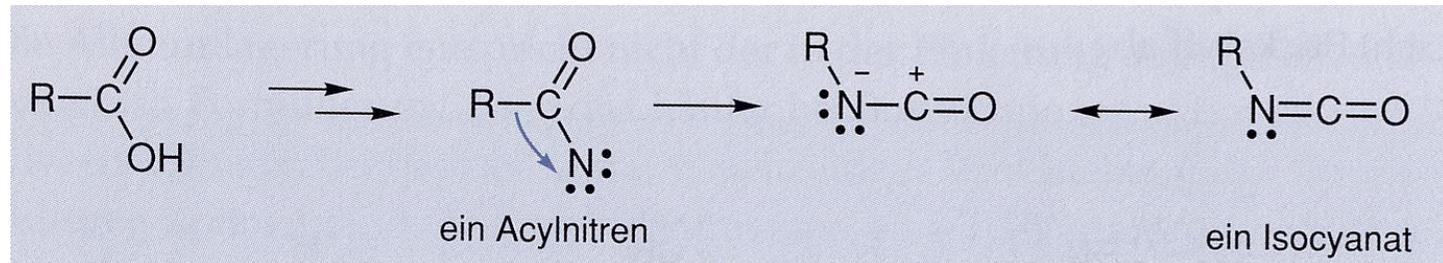


Synthesepotential:

Acylnitren-Isocyanat-Umlagerung:

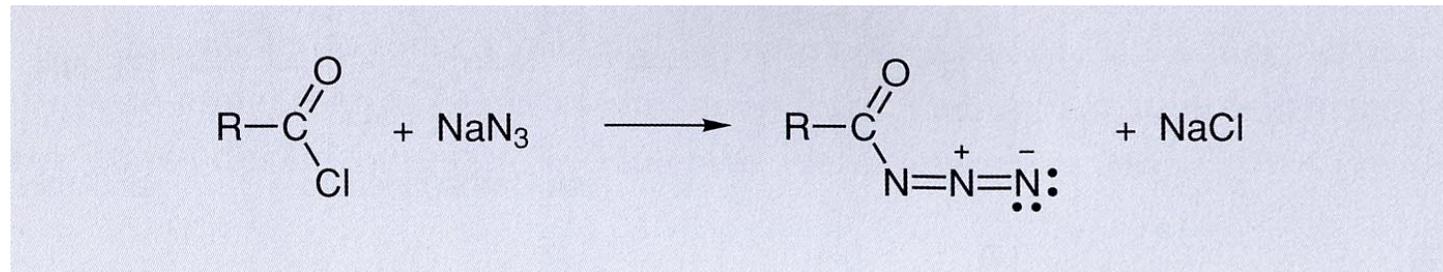
eine Reihe von Umlagerungen betrifft Abbaureaktionen, die von Carbonsäurederivaten zu Aminen und Aminderivaten mit einer um ein C-Atom verkürzter Kohlenstoffkette führen

gemeinsam:

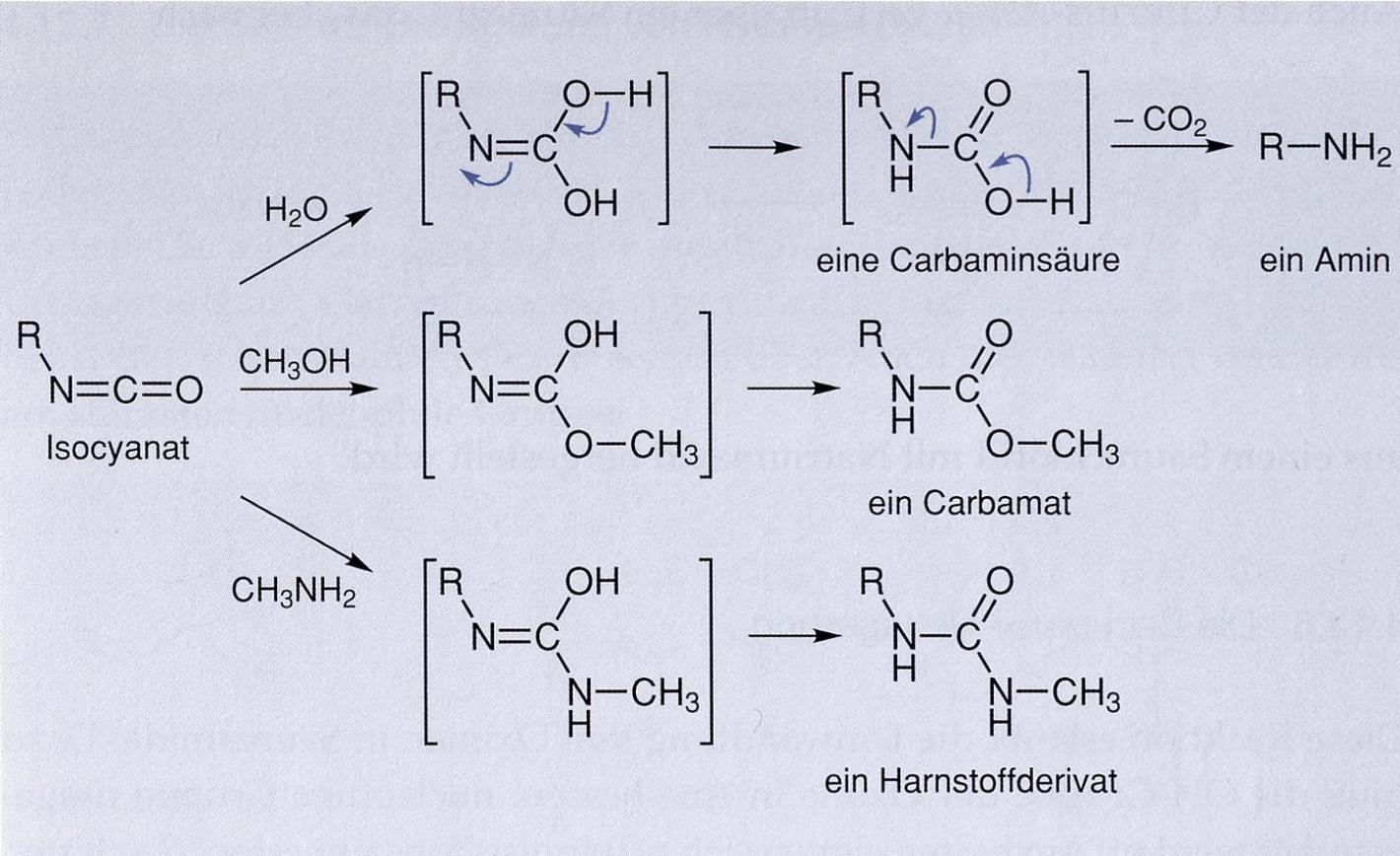


z.B.:

Curtius-Abbau:



Folgereaktionen:



4.14 Fragmentierungen

Reaktionen, bei denen ein Molekül in Fragmente zerfällt

Allgemein:

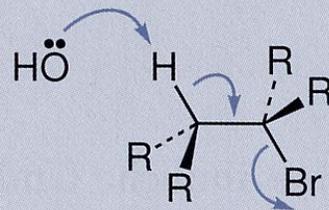
X:

A: funktionelle Gruppe, die leicht Elektronen zur Verfügung stellen kann

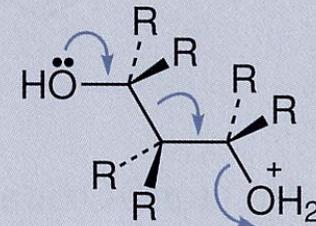
B,C,D:



Vergleiche Analogie zur Eliminierung:

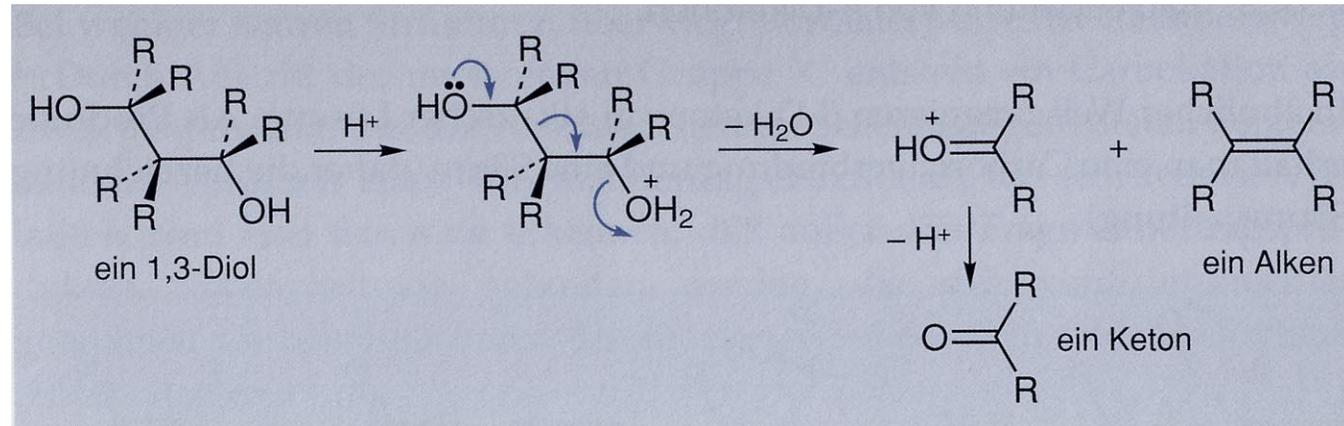


Eliminierung

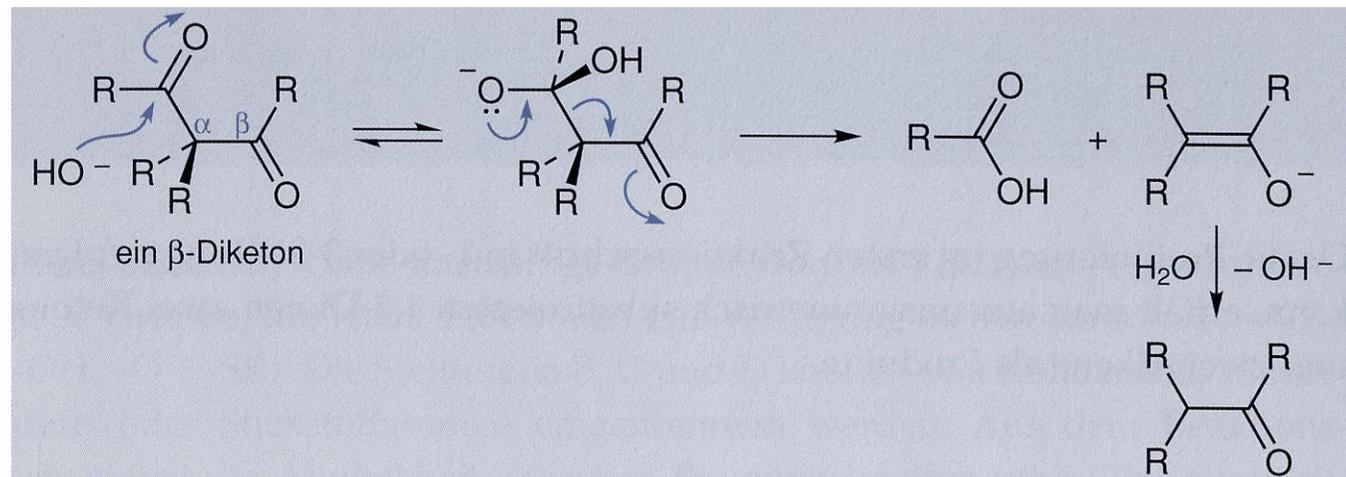


Fragmentierung

Spaltung von 1,3-Diolen:



Säurespaltung von β -Diketonen:



Hydroxidgesteuerte Spaltungsreaktion; wird durch die Bildung eines Carboxylatanions begünstigt

Decarboxylierung von β -Ketocarbonsäuren: