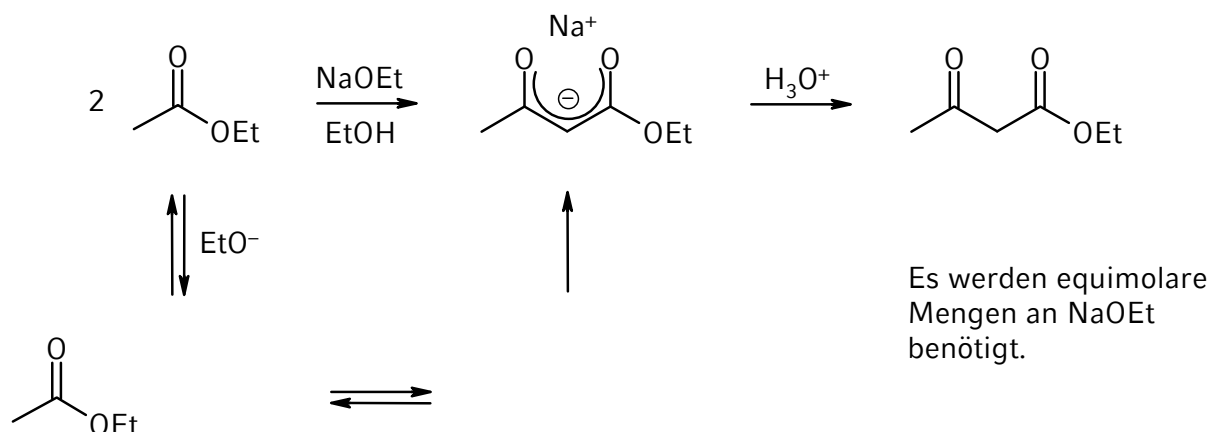
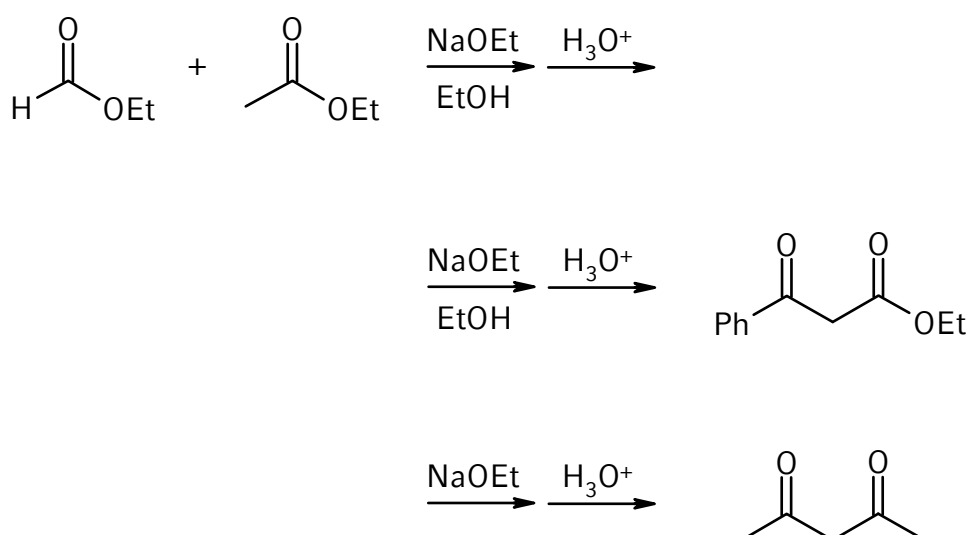


9.5 Reaktionen CH-acider Verbindungen mit Carbonsäure-Derivaten

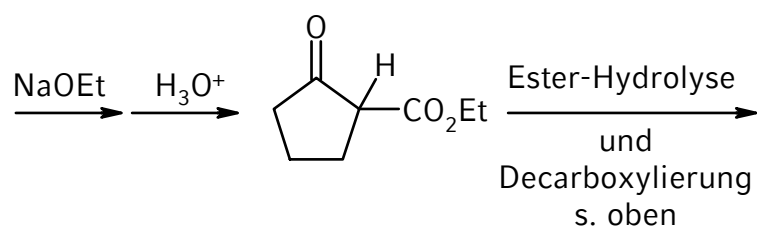
Claisen-Kondensation



Gekreuzte Claisen-Kondensation: vgl. Situation bei Aldol-Reaktionen.



Dieckmann-Kondensation nennt man die intramolekulare Variante der Claisen-Kondensation: Herstellung 5- und 6-gliedriger Ringe.



Thorpe-Ziegler-Kondensation von Dinitrilen

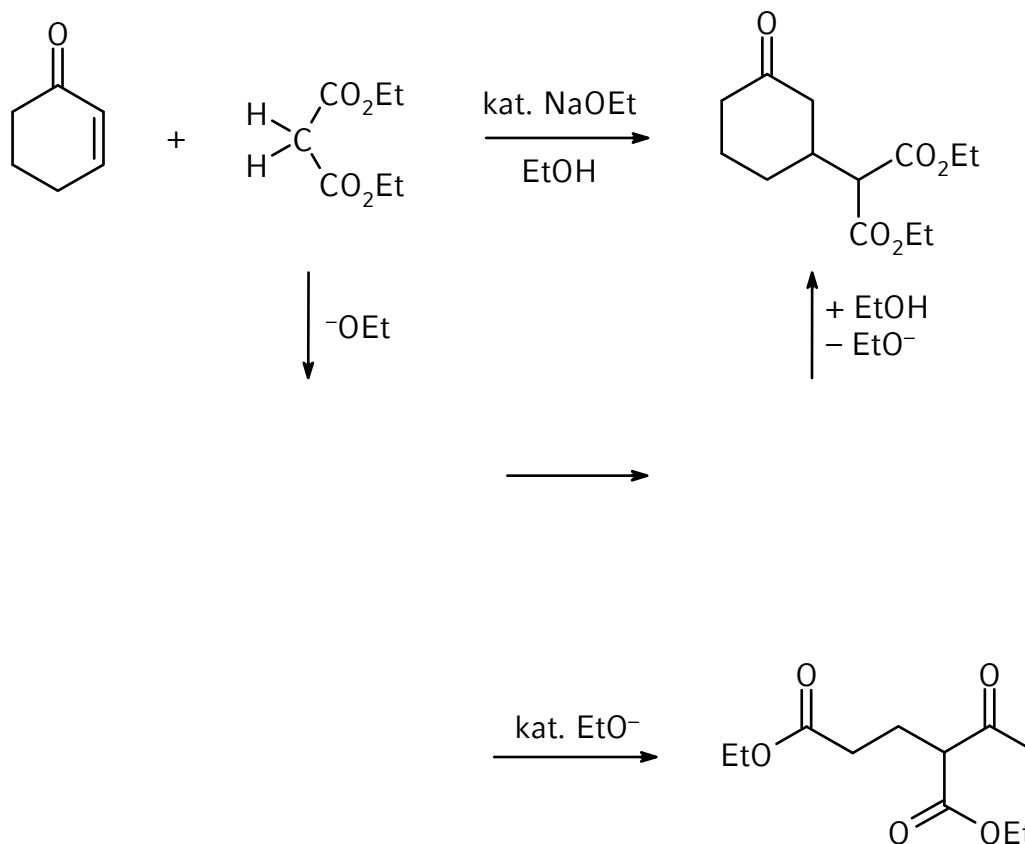


Bei Anwendung des Verdünnungsprinzips ist die **Herstellung großer Ringe** ($n = 14\text{--}33$) möglich.

Das Verfahren liefert geringe Ausbeuten an mittleren Ringen. Besser für mittlere Ringgrößen: Acyloin-Methode ausgehend von Diestern (vgl. Kap. 7) bzw. Metathese-Reaktion (vgl. Kap. 4).

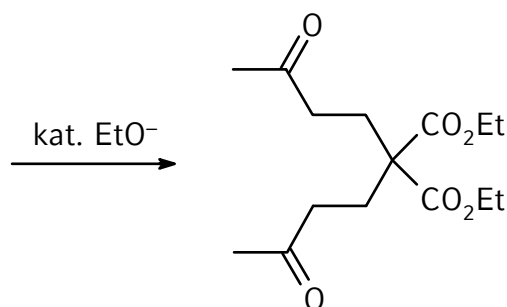
9.6 Michael-Additionen

Additionen von Carbanionen an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen.

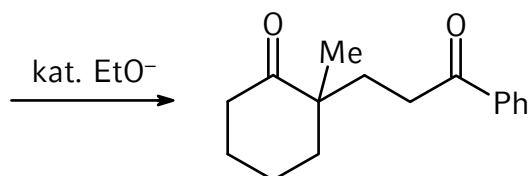


Da die oben erzeugten Verbindungen nach Ester-Hydrolyse leicht decarboxylieren, ist die Michael-Reaktion eine **nützliche Methode zur Herstellung von 1,5-Dicarbonylverbindungen**.

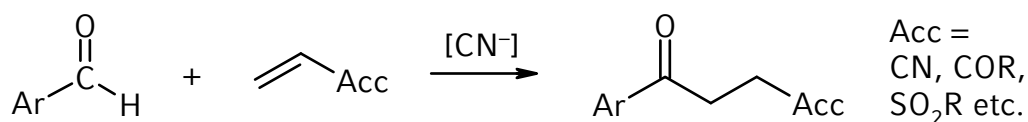
Dialkylierung ist möglich, wenn ein Überschuss der α,β -ungesättigten Carbonyl-Komponente verwendet wird.



Als CH-acide Komponenten lassen sich auch einfache Ketone einsetzen.



Variante der Michael-Addition nach Stetter

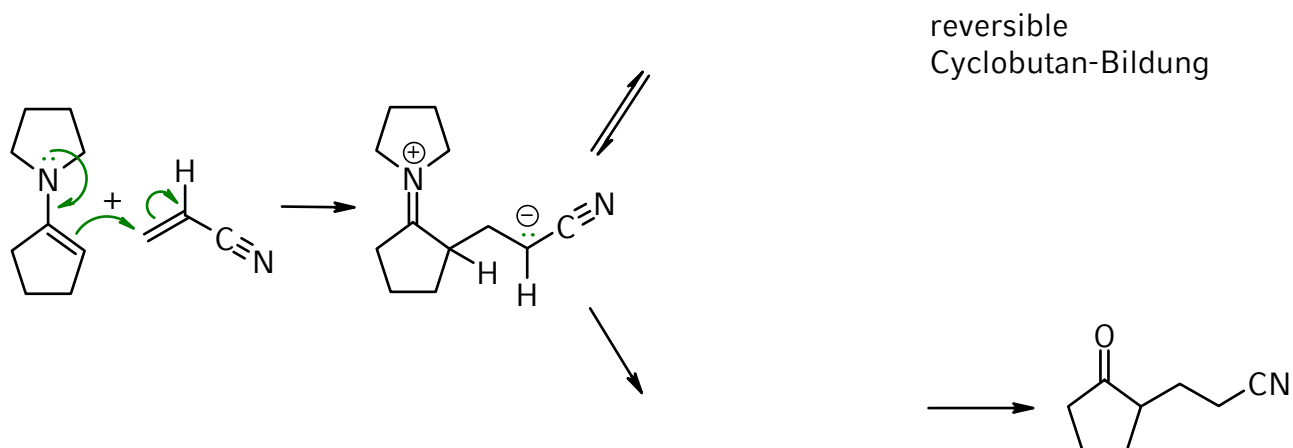


Mechanismus vgl. zur Benzoin-Kondensation



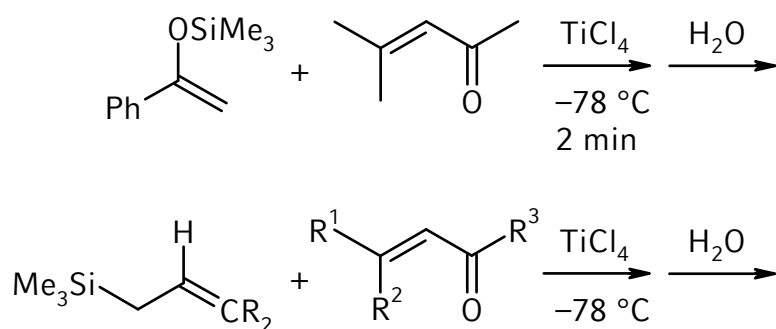
Michael-Addition von Enaminen

Die Reaktion von Enaminen mit elektronenarmen Doppelbindungen verläuft ebenfalls häufig über [2+2]-Cycloaddukte.

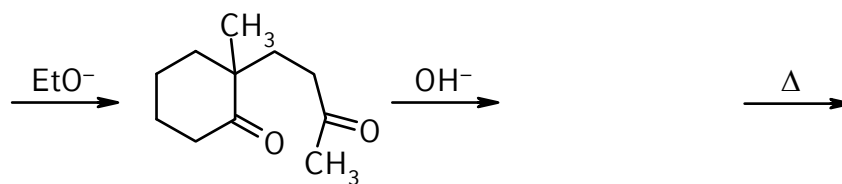


Entsprechende Reaktionen mit $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NO}_2$ etc.

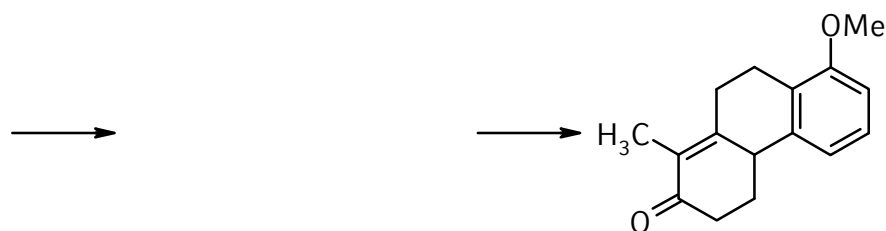
1,4-Additionen auch mit Silylenolethern und Allylsilanen



Robinson-Anellierung ist die Kombination von Michael-Addition und intramolekularer Aldol-Kondensation.



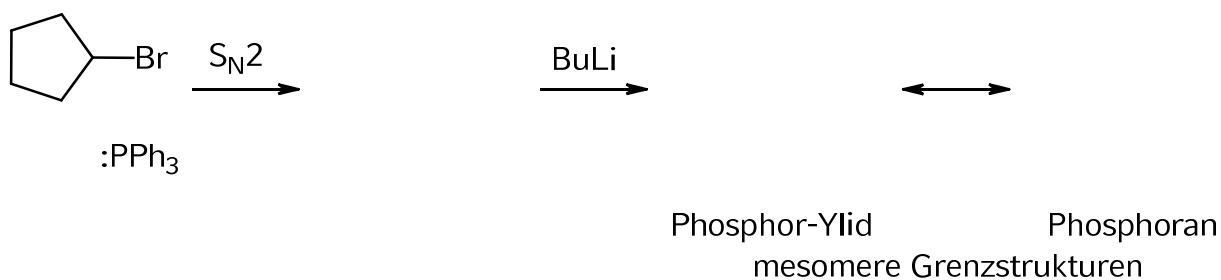
Aufbau des Kohlenstoff-Gerüsts bei Steroiden



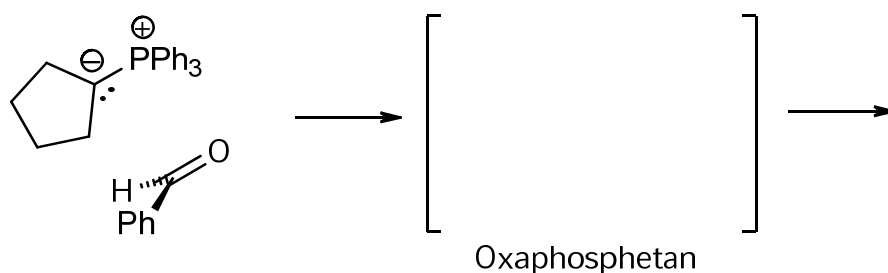
9.7 Herstellung und Reaktionen von Phosphor- und Schwefel-Yliden

Wittig-Reaktion

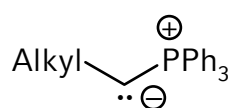
Schritt 1: Herstellung des Phosphor-Ylids



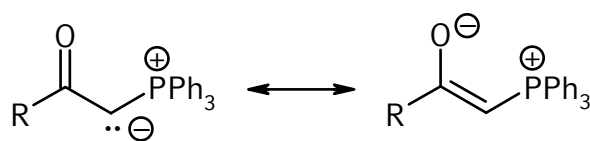
Schritt 2: Reaktion des Phosphor-Ylids mit einer Carbonylverbindung



Stereoselektivität

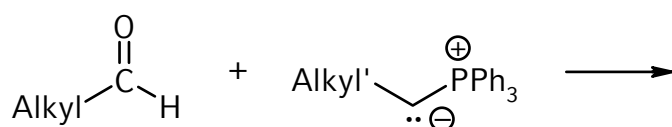


Nicht stabilisierte Ylide
zur Herstellung aus den Phosphonium-Salzen werden starke Basen benötigt,
z. B. BuLi, NaN(SiMe₃)₂ etc.

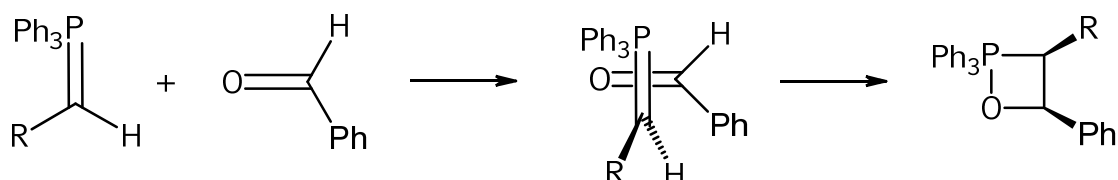


Stabilisierte Ylide (R = H, OR, Alkyl)
zur Herstellung aus den Phosphonium-Salzen genügen Alkoholate RO⁻ Na⁺.

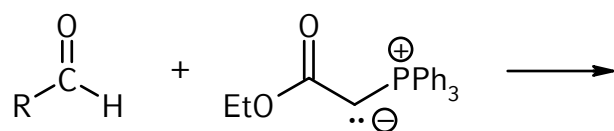
Nicht stabilisierte Phosphor-Ylide reagieren (Z)-selektiv (in Abwesenheit von Li⁺)



Erklärung durch bevorzugte Bildung der cis-Oxaphosphetane bei orthogonaler Annäherung der beiden Cycloadditionspartner.



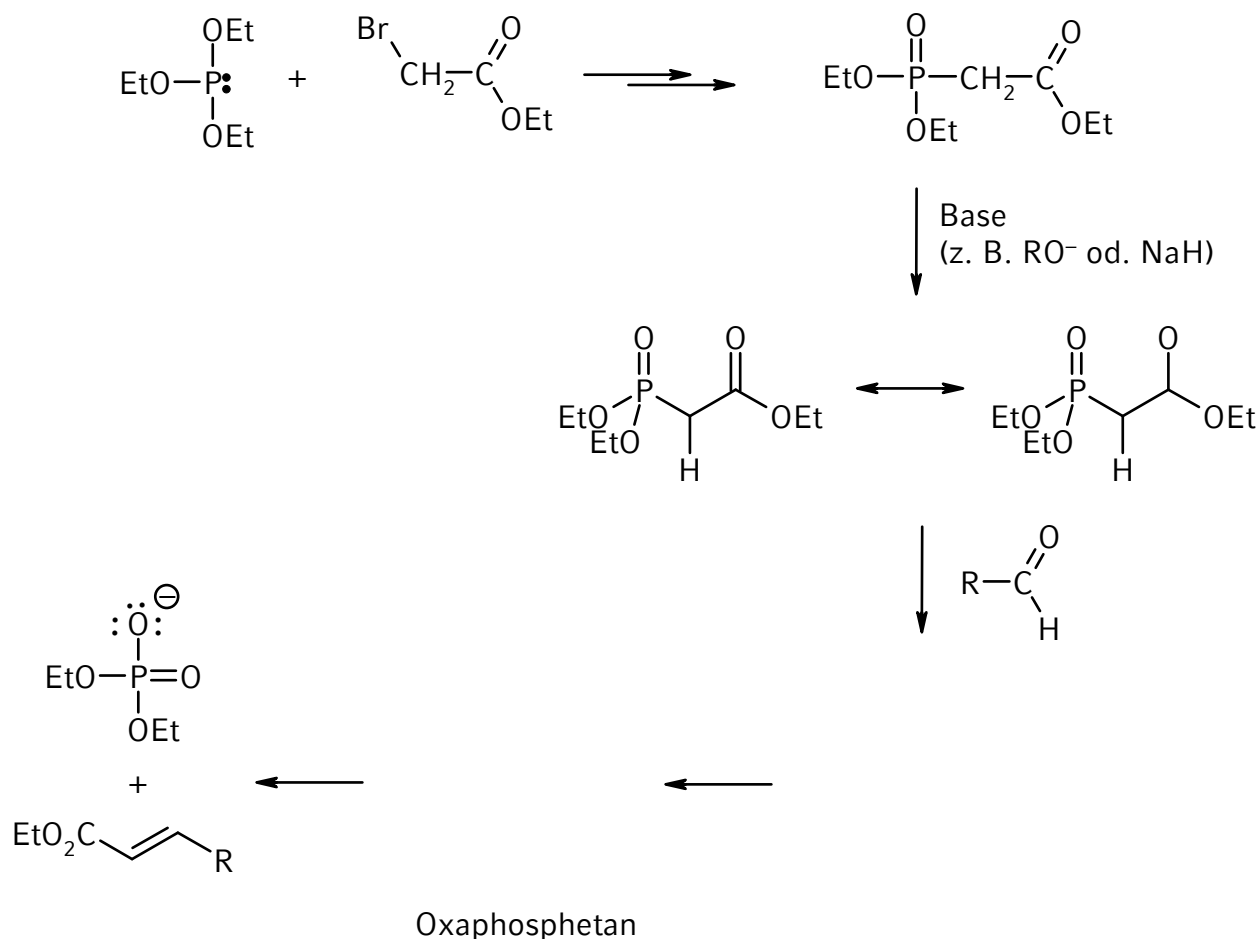
Stabilisierte Phosphor-Ylide reagieren (E)-selektiv



Die Oxaphosphetan-Bildung ist nun reversibel und das trans-substituierte Oxaphosphetan zerfällt schneller.

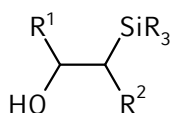
Die höhere Stabilisierung führt zu einer geringeren Reaktivität der Akzeptor-substituierten Phosphor-Ylide, sodass sie häufig durch die entsprechenden Phosphonate ersetzt werden (**Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion**).

Phosphonate lassen sich durch die Michaelis-Arbuzov-Reaktion (s. Kap. nucleophile Substitutionen) herstellen.

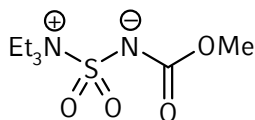


Herstellungsmethoden von Alkenen, die in diesem Semester nicht behandelt werden:

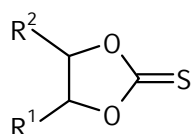
Peterson-Olefinierung über



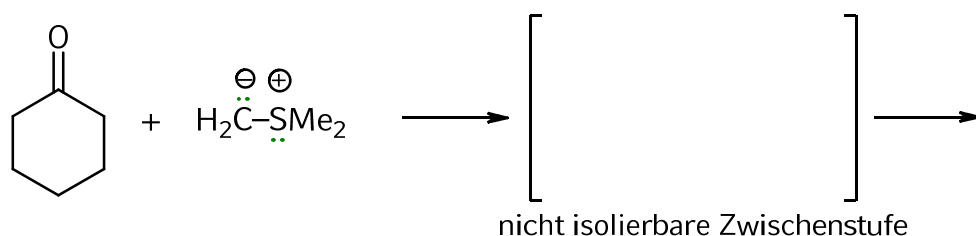
Dehydratisierung von Alkoholen mit Burgess-Reagenz



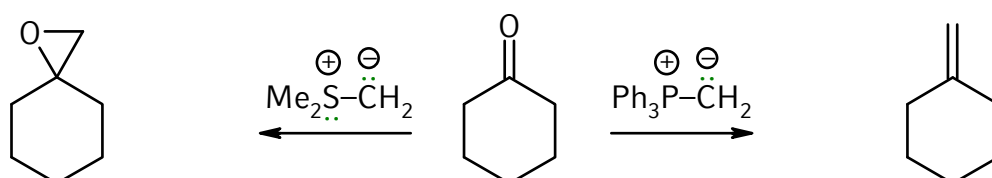
Corey-Winter-Reaktion über



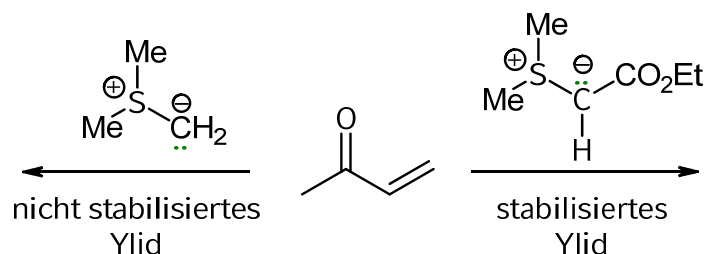
Schwefel-Ylide



Unterschiedliche **Reaktivität von Phosphor- und Schwefel-Yliden**



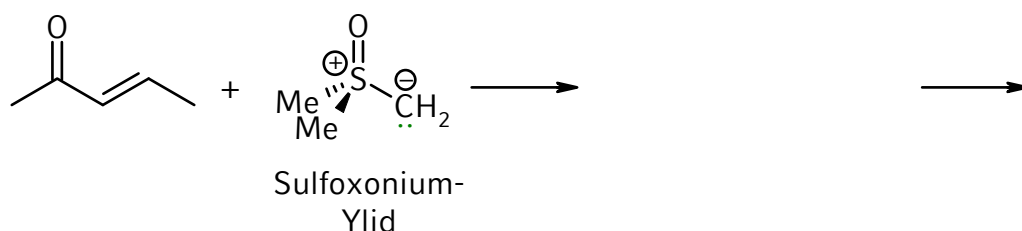
Unterschiedliches Verhalten stabilisierter und nicht stabilisierter Schwefel-Ylide gegenüber α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen.



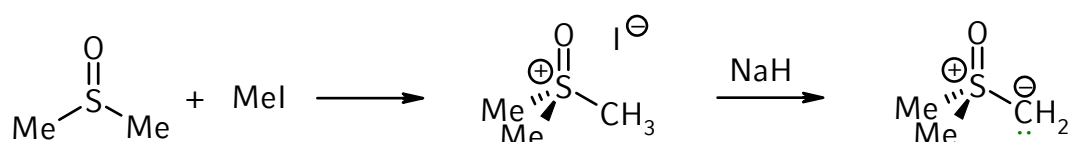
Epoxidierung

Cyclopropanierung

Mechanismus der Cyclopropanierung mit einem stabilisierten Schwefel-Ylid



Das hier verwendete **Sulfoxonium-Ylid** erhält man aus DMSO durch Methylierung und Deprotonierung.



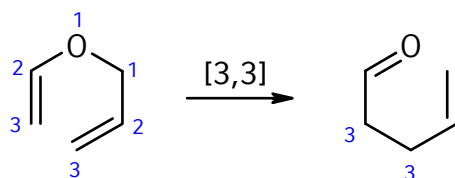
10 Umlagerungen

10.1 Allgemeines

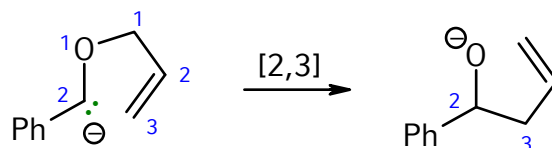
Als Umlagerung bezeichnet man die **Verschiebung von Atomen oder Atomgruppen innerhalb eines Moleküls, Radikals oder Ions**. Sie kann einstufig oder mehrstufig sein.

Wandert lediglich eine σ -Bindung in eine neue Position, spricht man von sigmatropen Verschiebungen (oder Umlagerungen).

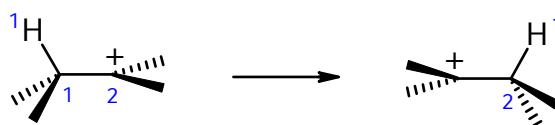
Zur Klassifizierung bezeichnet man die Enden der ursprünglichen σ -Bindung mit 1 und zählt zur neuen σ -Bindung hin. Bei einer n,m -sigmatropen Verschiebung befindet sich die neue σ -Bindung zwischen den Zentren n und m bezogen auf die alte σ -Bindung.



[3,3]-Umlagerung



[2,3]-Umlagerung



[1,2]-Umlagerung

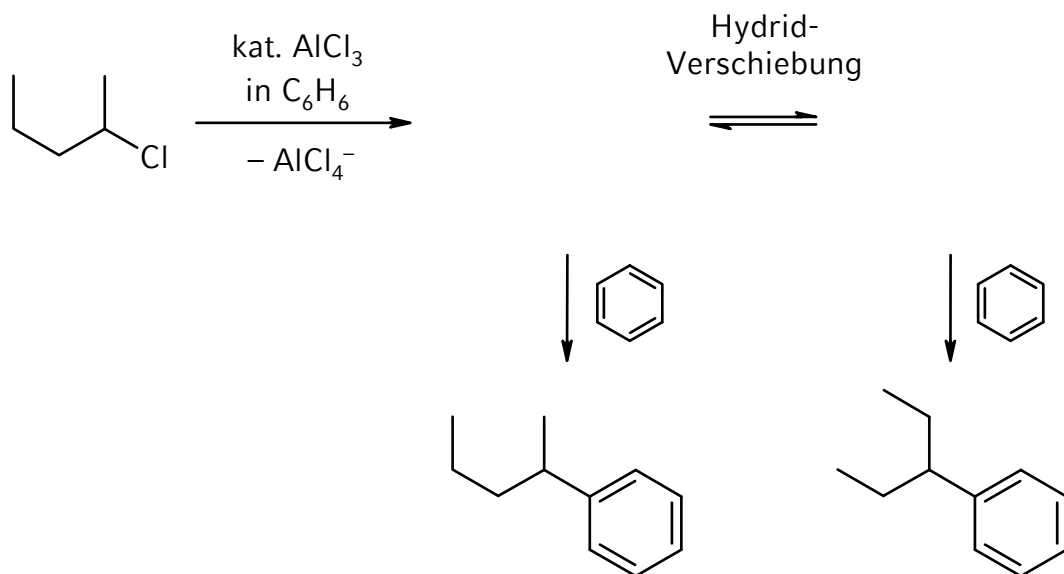
Verschiedene Umlagerungen wurden bereits in den vorausgehenden Kapiteln besprochen und werden nun lediglich wiederholt.

10.2 [1,2]-Umlagerungen

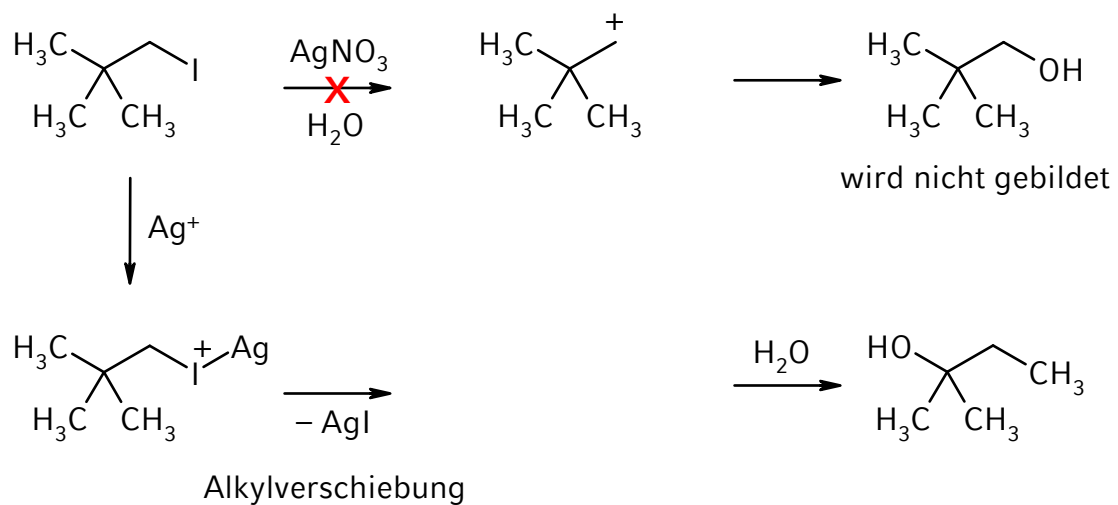
sind besonders schnell, wenn ein Zentrum mit Elektronensextett beteiligt ist, z. B. bei Carbenium-Ionen oder Carbenen.

Wagner-Meerwein-Umlagerungen von Carbenium-Ionen

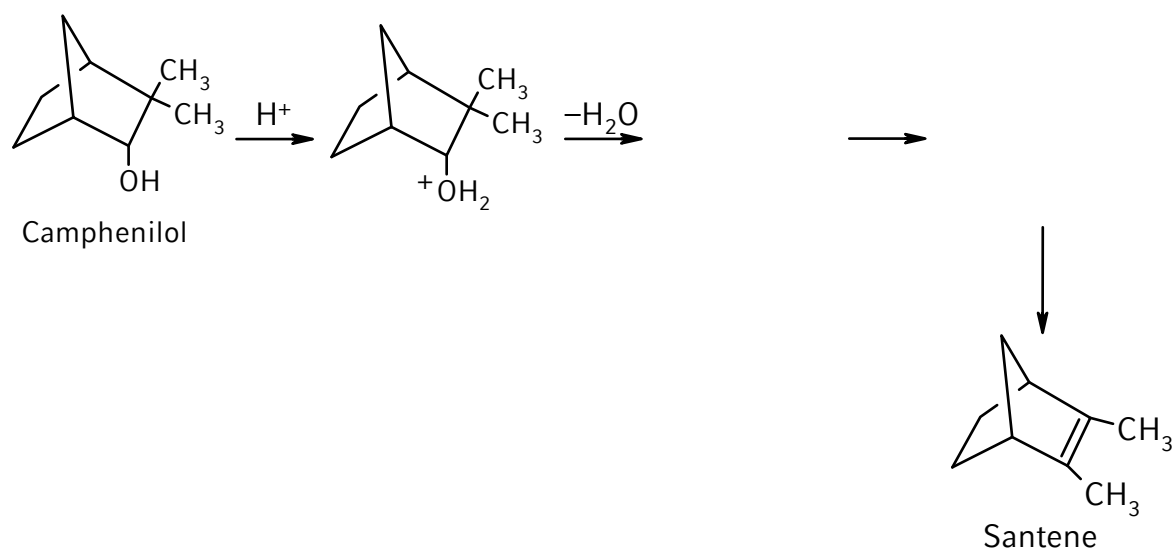
– bei Friedel-Crafts-Alkylierungen



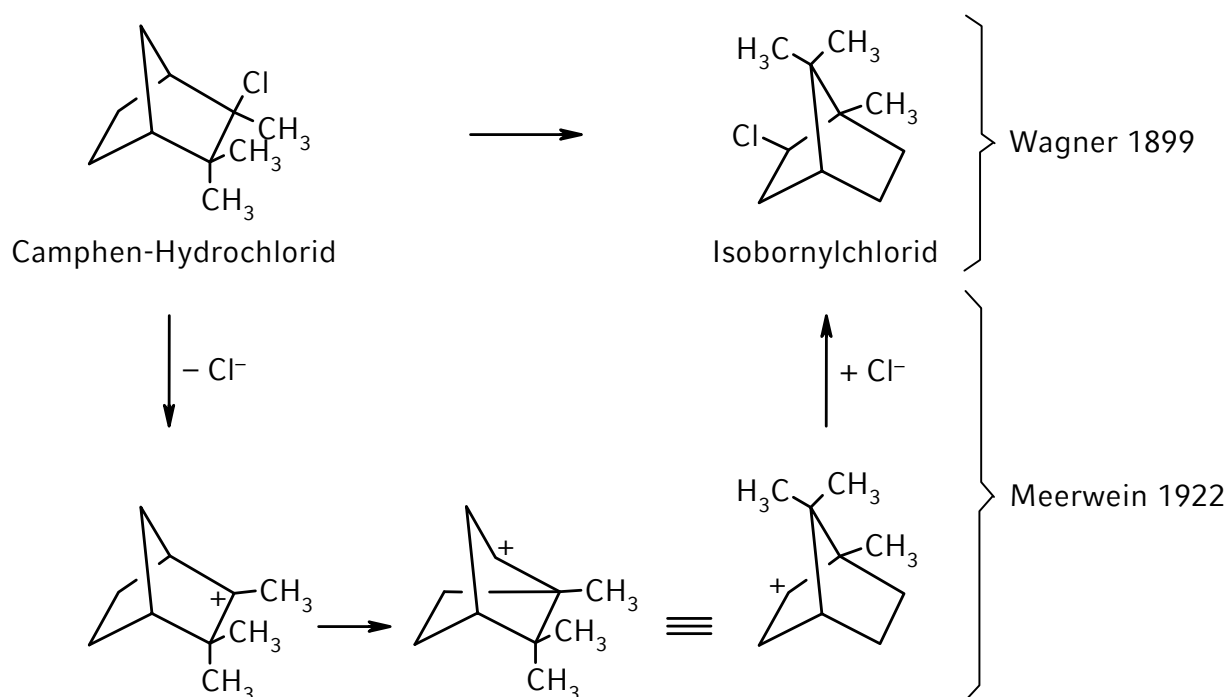
– bei Solvolysen



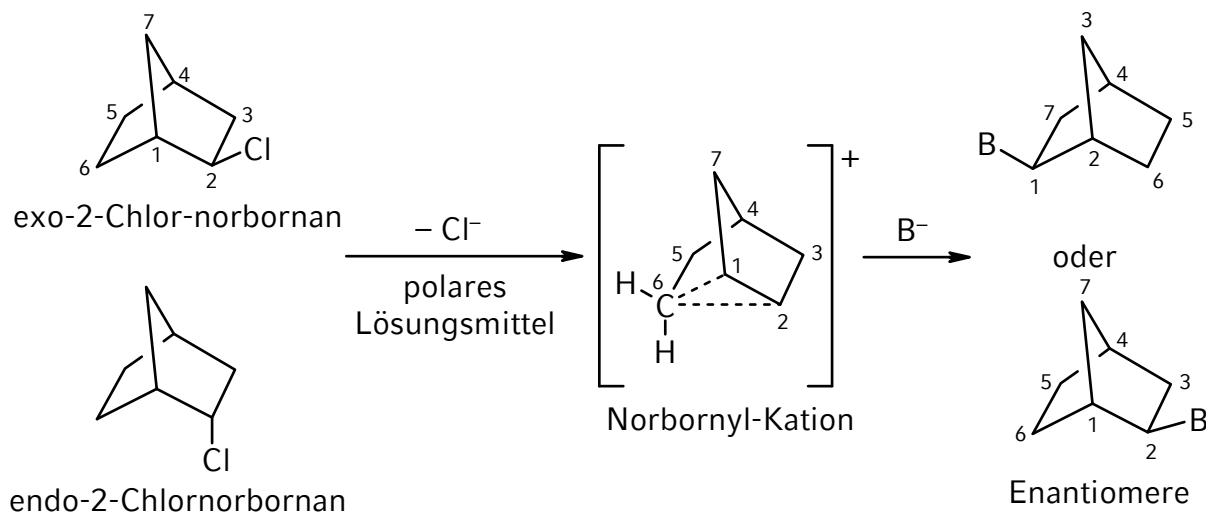
– Isomerisierende Eliminierung



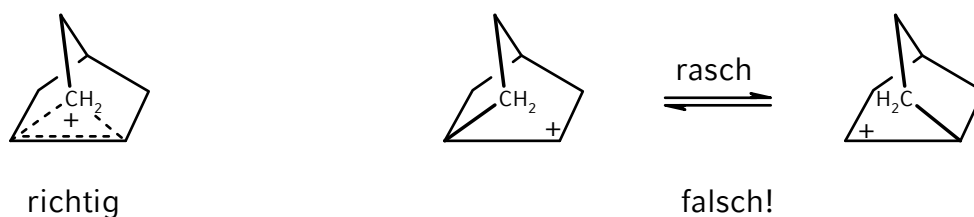
Wagner-Meerwein-Umlagerungen im engeren Sinne sind 1,2-Alkylverschiebungen in Carbokationen, wodurch Meerwein die von Wagner beobachtete Isomerisierung von Camphen-Hydrochlorid zu Isobornylchlorid erklärte.



1949 schlug Winstein vor, dass bei der Solvolyse von 2-Chlornorbornan das **nichtklassische Norbornylkation** als Zwischenstufe auftritt, das nicht, wie bis dahin in der Organischen Chemie üblich, durch 2-Zentren-2-Elektronenbindungen beschrieben werden kann.

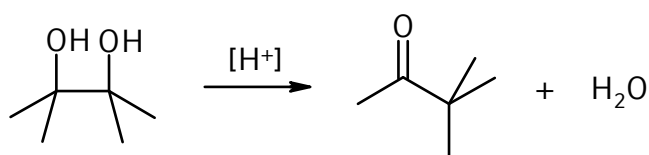


Struktur des Norbornylkations

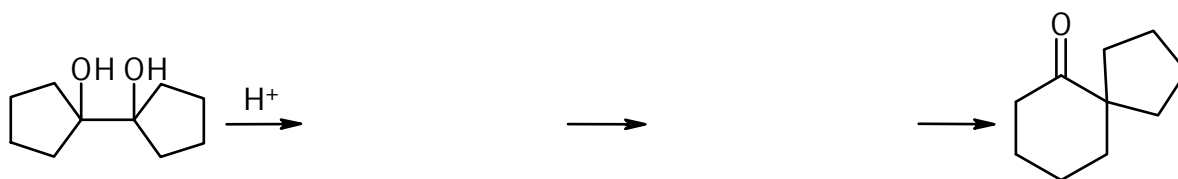


Wagner-Meerwein-Umlagerungen treten auch bei der enzymatischen Umwandlung von Squalenoxid in Lanosterin auf sowie bei der enzymatischen Squalen → Hopan-Cyclisierung. Details dazu bei Brückner.

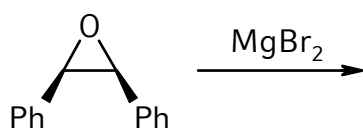
Verwandt mit Wagner-Meerwein-Umlagerungen sind die **Pinakol-Umlagerungen**. Die Reaktion des Grundkörpers wurde bereits besprochen (S. 170).



In analoger Weise erfolgt die folgende Pinakol-Umlagerung

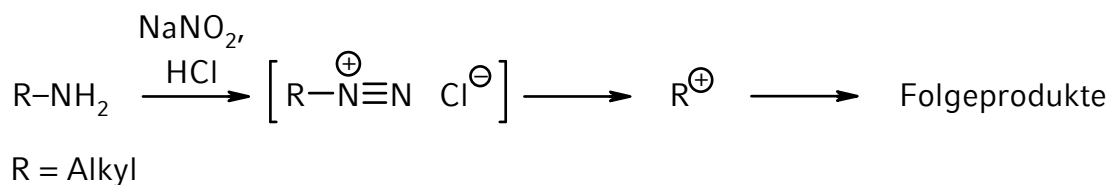


Mit Pinakol-Umlagerungen verwandt: **Lewis-Säure-katalysierte Epoxid-Umlagerungen**

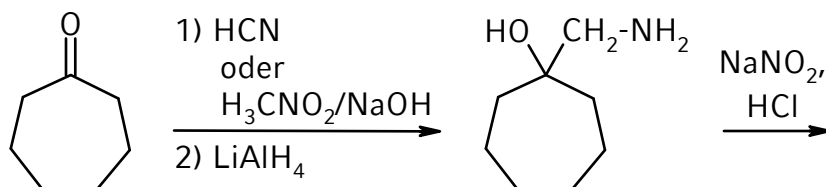


Hier nur Phenyl-Wanderung; bei der trans-Verbindung Phenyl- und H-Wanderung

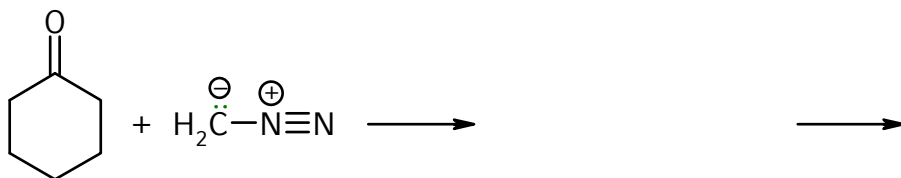
Wagner-Meerwein-Umlagerungen können eintreten, wenn durch **Diazotierung von primären Aminen und nachfolgende Stickstoff-Abspaltung** Carbenium-Ionen erzeugt werden.



Diese Reaktion kann zur Ringerweiterung von Cycloalkanonen genutzt werden (**Tiffeneau-Demjanow-Umlagerung**)

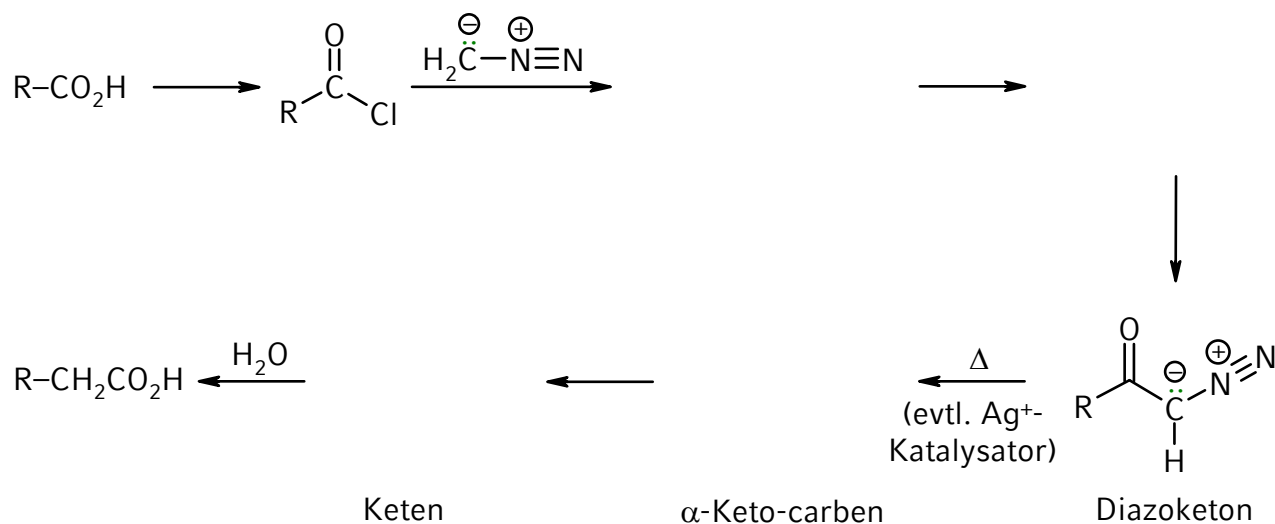


Auch die Umsetzung von Diazomethan mit Cycloalkanonen führt zu Ringerweiterung, doch ist die Reaktion nicht selektiv, weil das Produkt ebenfalls ein Keton ist, das mit Diazomethan reagieren kann.



Wolff-Umlagerung

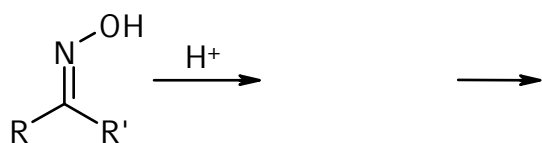
Als Teilschritt der Arndt-Eistert-Homologisierung



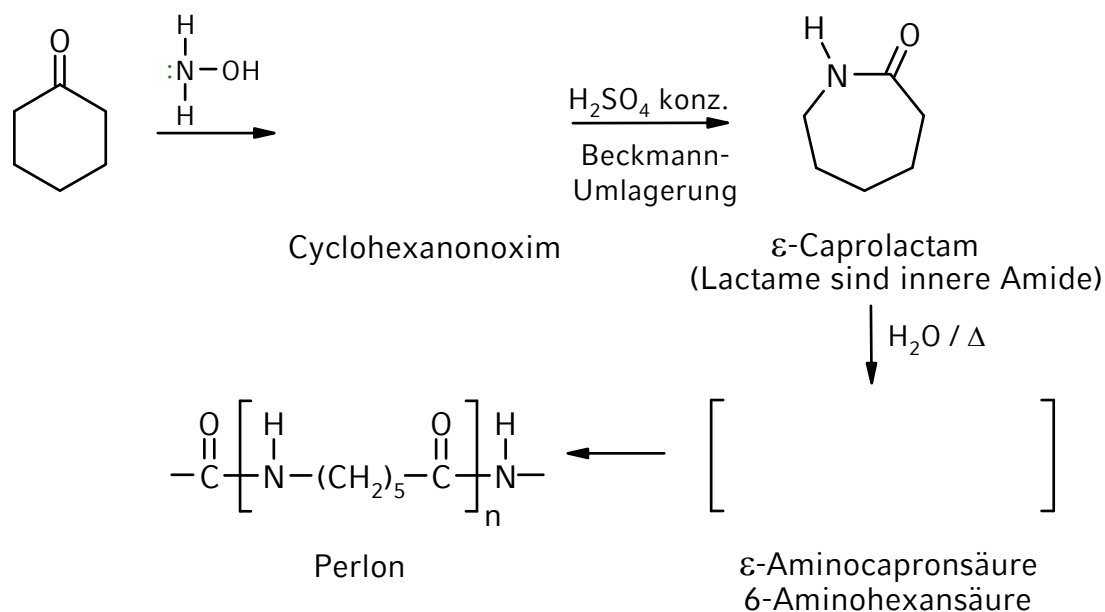
Bei der Photolyse von Diazoketonen können auch die antiaromatischen Oxirene (3-Oxacyclopropene) als Zwischenprodukte auftreten.

Umlagerungen am Sauerstoff (**Cumolhydroperoxid**, S. 17; **Baeyer-Villiger-Oxidation**, S. 171) sowie am Stickstoff (**Hofmann- und Curtius-Abbau**, S. 194) wurden bereits besprochen.

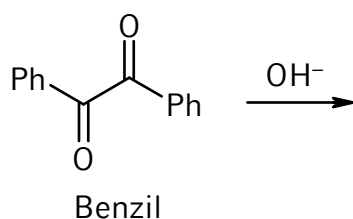
Eine weitere wichtige Umlagerung am Stickstoff ist die **Beckmann-Umlagerung**.



Technische Anwendung bei der **Perlon-Synthese**

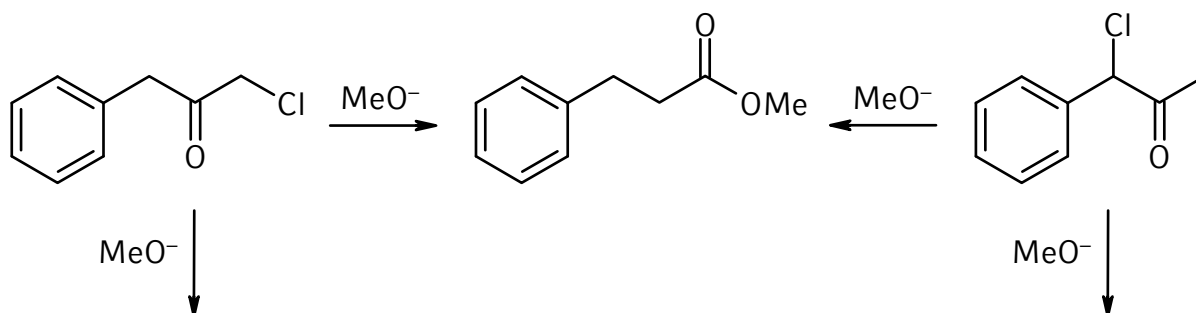


Benzilsäure-Umlagerung (1838 von Liebig entdeckt)



Favorskii-Umlagerung

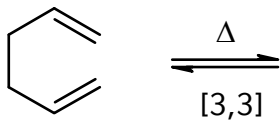
Formale Analogie zur Benzilsäure-Umlagerung, mechanistisch aber sehr verschieden.



10.3 [3,3] und [2,3]-Sigmatrope Umlagerungen

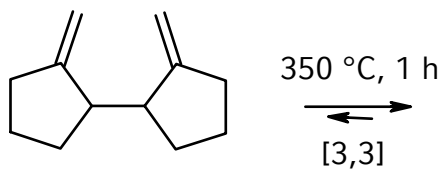
Die **Cope-Umlagerung** ist eine 3,3-sigmatrope Umlagerung, an der nur Kohlenstoffatome beteiligt sind

Entartete Cope-Umlagerung (Identitätsreaktion)

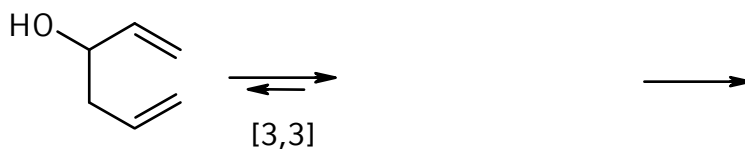


Das Produkt kann gegenüber dem Reaktanten stabilisiert werden,

- wenn dabei höher substituierte Doppelbindungen entstehen



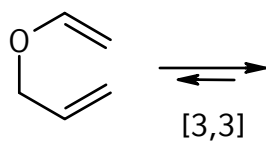
- das Produkt durch Folgereaktionen stabilisiert wird (**Oxy-Cope-Umlagerung**)



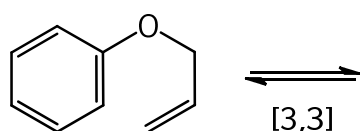
Die Oxy-Cope-Umlagerung wird durch Basen katalysiert.

Claisen-Umlagerungen von

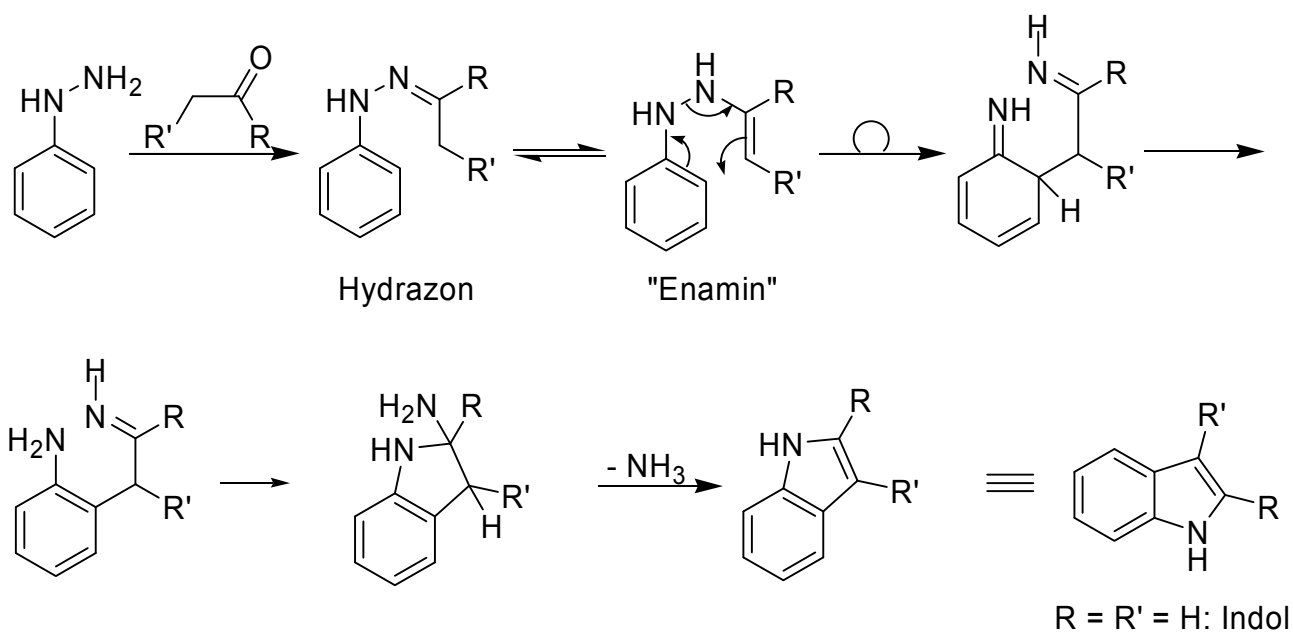
Allylvinylethern (Triebkraft $C=C \rightarrow C=O$)



Allylphenylethern (Triebkraft: Hohe Stabilität der O-H Bindung)



Fischer-Indol-Synthese



[2,3]-Wittig-Umlagerung

