

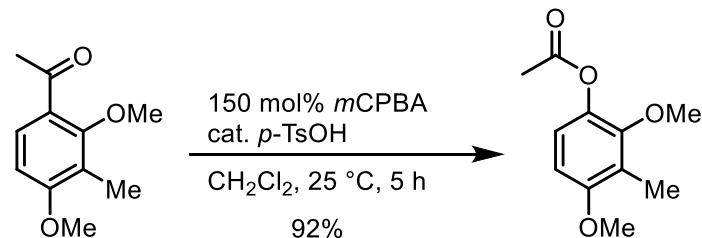
Leseauftrag:  
Organikum (24. Auflage): Kapitel D9  
Brückner (3. Auflage): Kapitel 14

Leseempfehlung:  
Carey, Sundberg (4. engl. Auflage): Band A Kapitel 11 und Band B Kapitel 10  
P. Y. Bruice "Organic Chemistry" (4. intern. Auflage), Pearson, Kap. 29  
Clayden, Greeves, Warren „Organische Chemie“ (2. Auflage), Springer, Kapitel 36

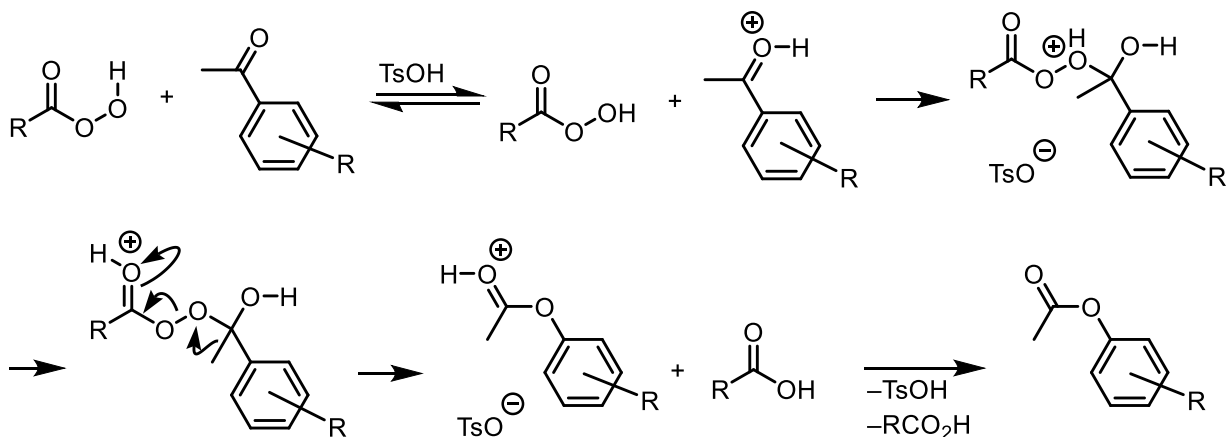
### 13. Umlagerungen

Vervollständigen Sie die Reaktionsschemata. Geben Sie die Namen der Reaktionen an. Formulieren sie sinnvolle Mechanismen.

#### 13.1. Baeyer-Villiger-Umlagerung



H.-J. Knölker, W. Fröhner *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4051.



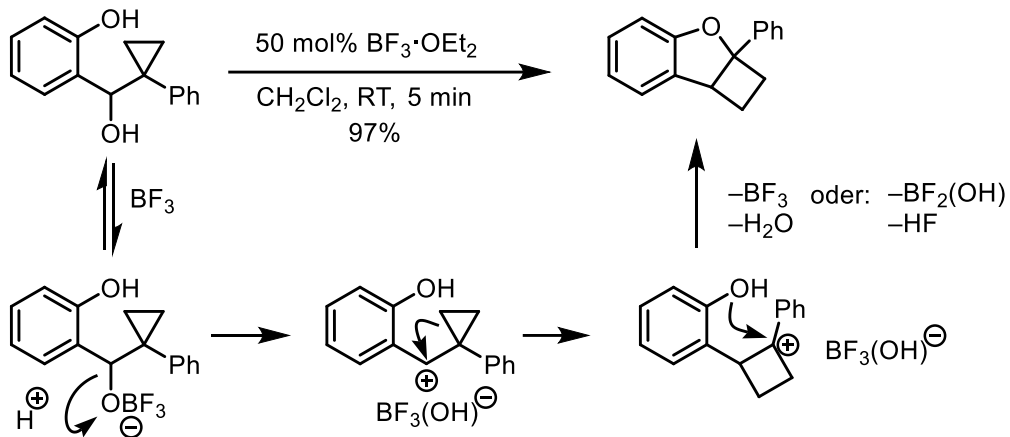
Wanderungstendenz des Substituenten:

elektronenreicher Aryl > H > *tert*-Alkyl > *sek*-Alkyl > Phenyl > elektronenarmer Aryl (eventuell kleiner als Me!) > prim. Alkyl > Methyl

→ Regioselektivität!

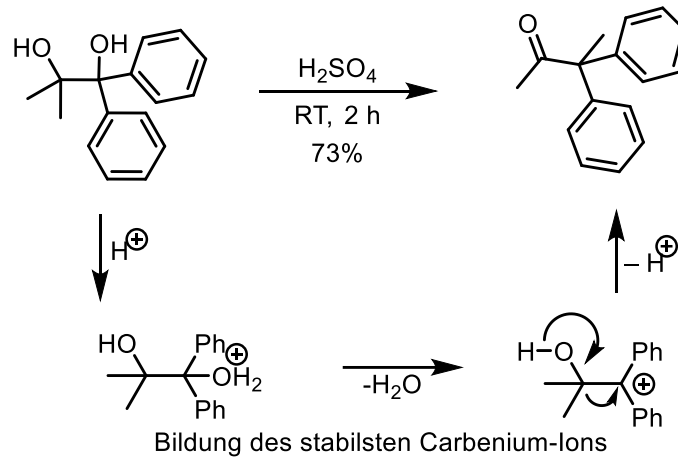
aliphatische Aldehyde, Benzaldehyd und elektronenarme aromatische Aldehyde geben Carbonsäuren, elektronenreiche aromatische Aldehyde reagieren zu Arylformiaten

### 13.2. Wagner-Meerwein-Umlagerung



C. Hardouin, F. Taran, E. Doris *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4450.

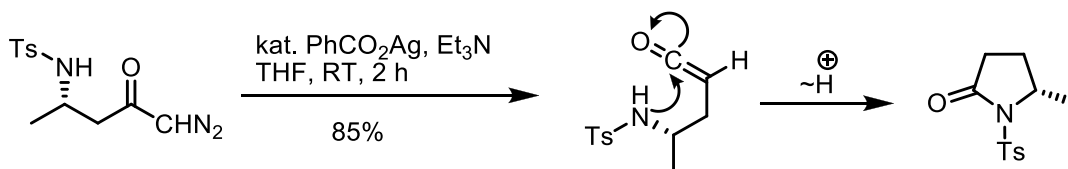
### 13.3. Pinakol-Umlagerung (Spezialfall der Wagner-Meerwein-Umlagerung)



E. Zaugg, M. Freifelder, B. W. Horrom *J. Org. Chem.* **1950**, 15, 1191.

### 13.4. Wolff-Umlagerung

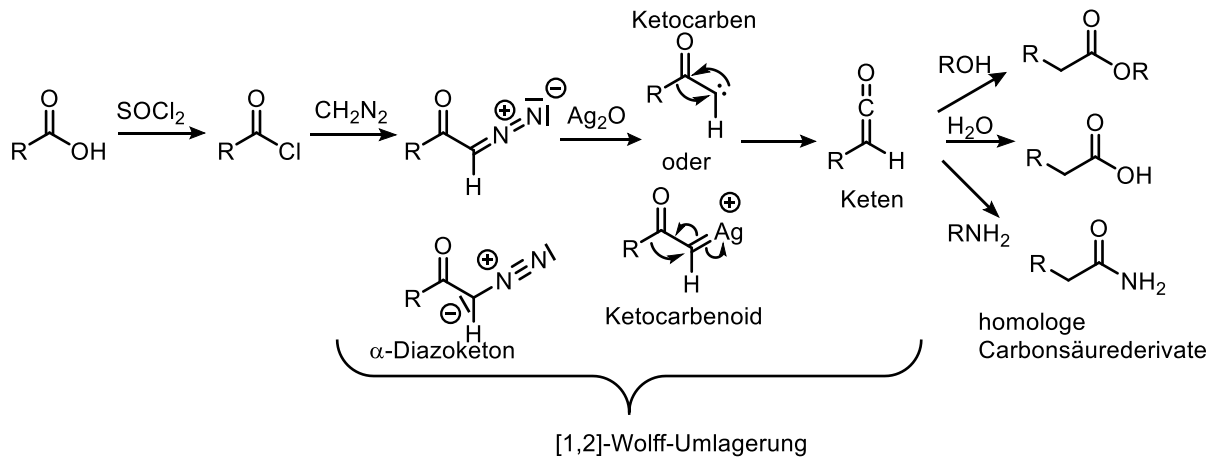
Informieren Sie sich auch, Schlüsselschritt welcher nützlichen Methode zur Kettenverlängerung diese Umlagerung ist.



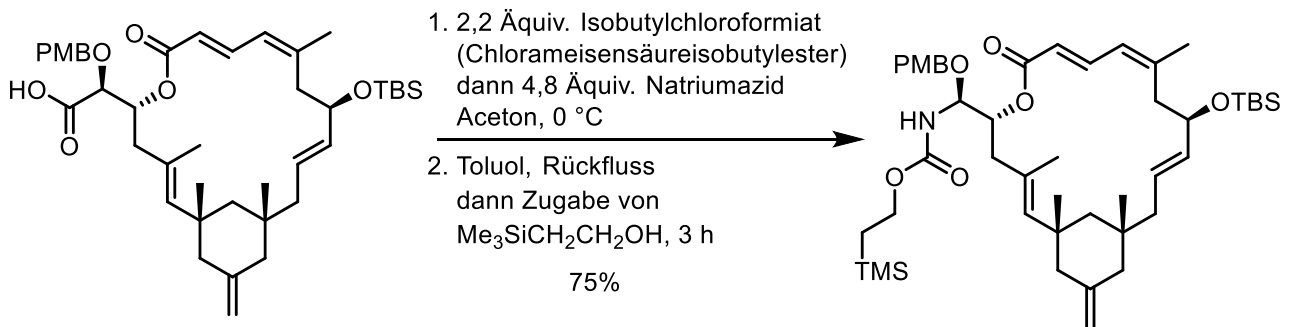
J. Wang, Y. Hou *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1919.

Aufgabe des Triethylamins: Newman-Beal Modifikation, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5163.

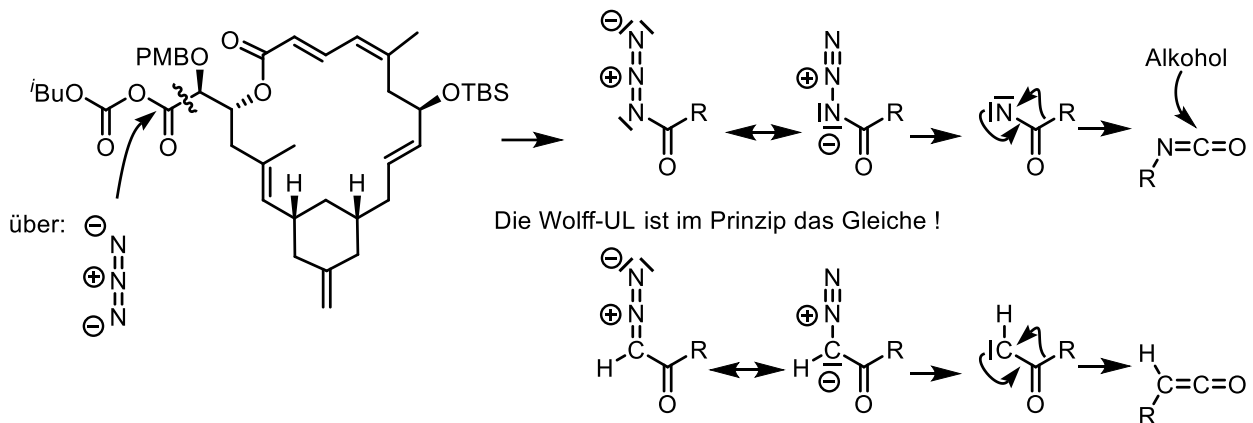
Arndt-Eistert-Homologisierung (inkl. Wolff-Umlagerung)



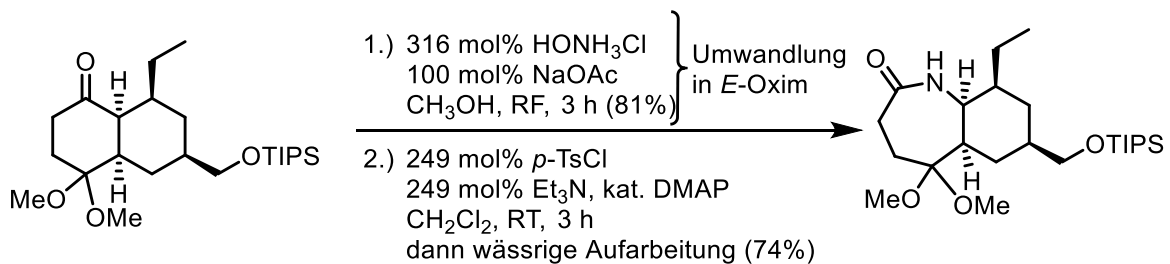
**13.5. Curtius-Abbau**



A. B. Smith *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12426.



**13.6. Beckmann Umlagerung**



J. D. White Y. Choi *Org. Lett.* **2000**, 2, 2373.

DMAP: zur Aktivierung des Säurechlorids

Et<sub>3</sub>N: Abfangen von HCl

Es wandert immer der Rest in (*E*)-stellung zur Hydroxygruppe.

