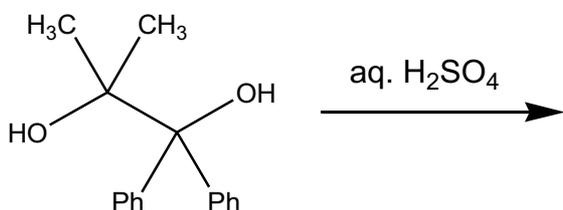
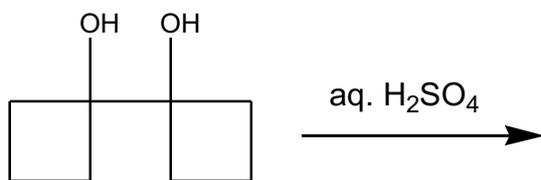


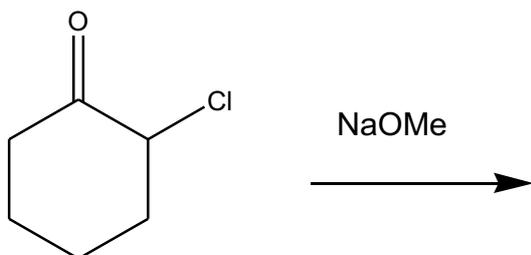
11. Übungsblatt – Umlagerungen

1*) Formulieren Sie die Pinakolumlagerung in den beiden folgenden Beispielen.
Analysieren Sie bei der 2. Reaktion die Regioselektivität!

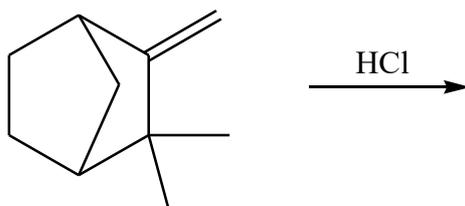


- 2*) Wiederholung:
- Formulieren Sie die Tiffeneau-Demjanow-Umlagerung. Gehen Sie von Cyclohexanon aus.
 - Beckmann-Umlagerung von Cyclohexanonoxim
 - Ringerweiterung mit Hilfe von Diazomethan

3*) Mit Umlagerungen können auch Ringverkleinerungen durchgeführt werden. Ein Beispiel ist die Favorskii-Umlagerung. Formulieren Sie den Mechanismus!

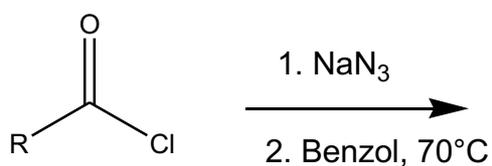


- 4*) Wagner-Meerwein-Umlagerungen sind [1,2]-sigmatrope Umlagerungen. Informieren Sie sich über die Definition einer sigmatropen Umlagerung, z.B. im Brückner oder auf <http://goldbook.iupac.org> (Suchbegriff „sigmatropic rearrangement“). Formulieren Sie eine Wagner-Meerwein-Umlagerung an Camphen, welches zuerst in das Hydrochlorid überführt wird.

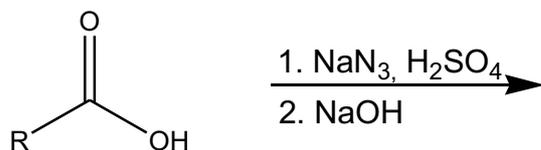


- 5*) Acylazide können mehrere Umlagerungsreaktionen eingehen. Im Folgenden sind zwei Beispiele gegeben. Informieren Sie sich wie die Reaktionen mechanistisch ablaufen. Das Isocyanat in der ersten Reaktion kann auch durch eine Lossen-Umlagerung erhalten werden. Was ist die Ausgangsverbindung für eine Lossen-Umlagerung und wie funktioniert diese?

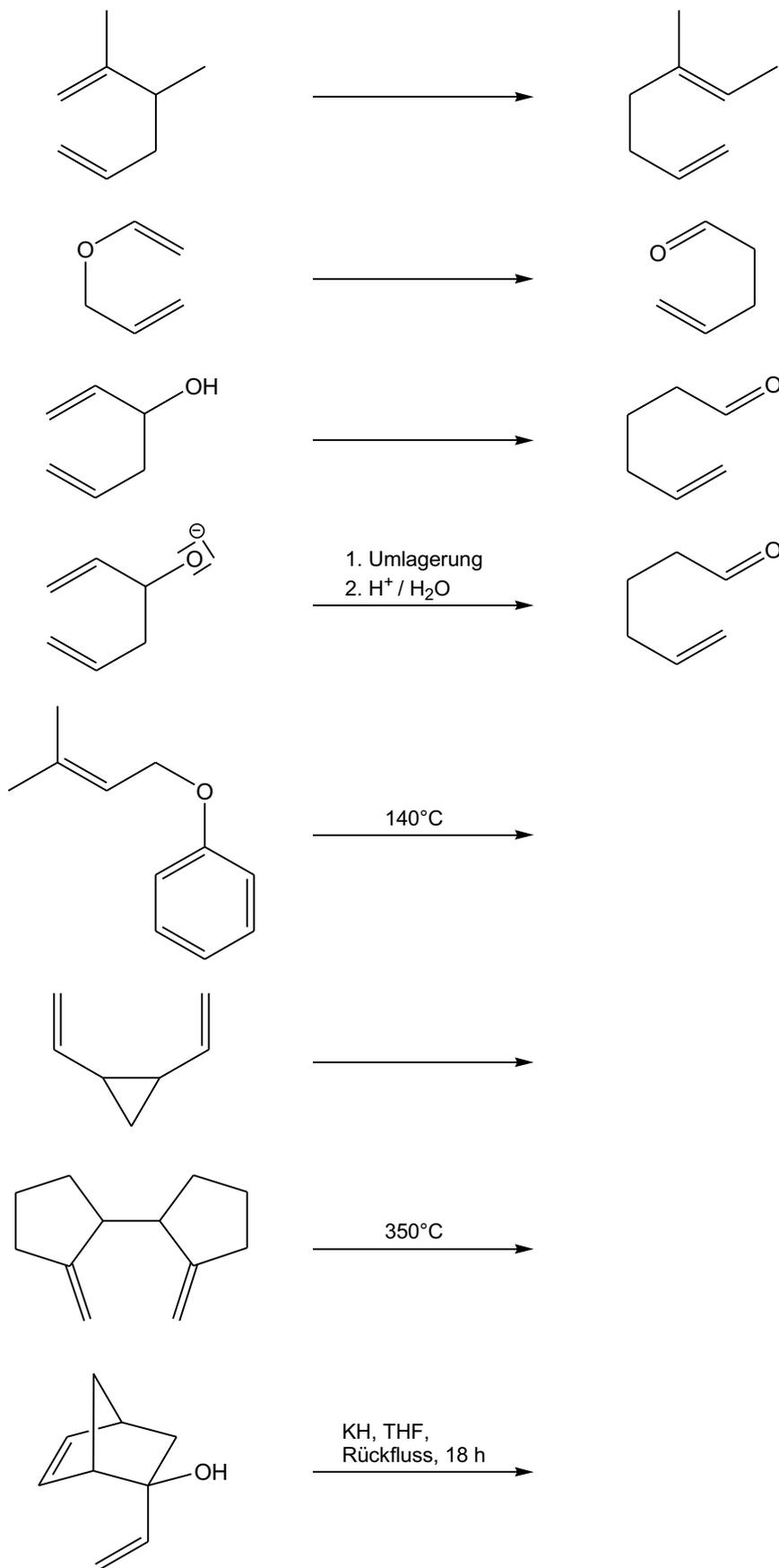
Curtius-Umlagerung, Curtius-Abbau



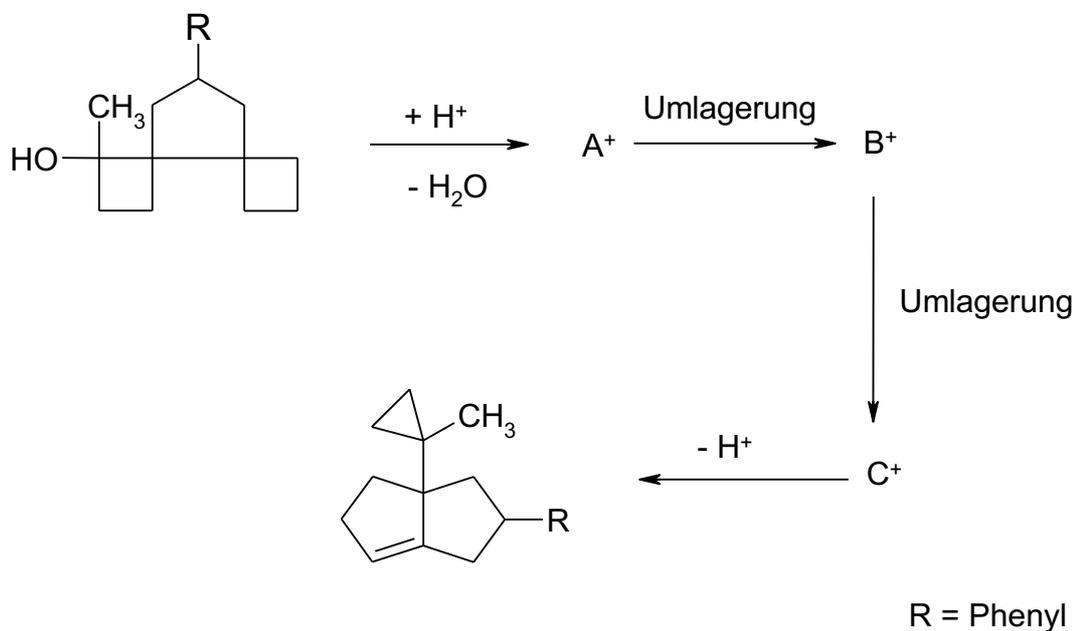
Schmidt-Umlagerung, Schmidt-Abbau



6*) Welche Umlagerungen finden jeweils statt? Zeichnen Sie auch die Übergangszustände die zu den entsprechenden Produkten führen!



7) Aus der 3. Runde des nationalen Auswahlverfahrens der Chemie-Olympiade 2004:
Im Folgenden findet eine Gerüstumlagerung statt:



- a) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A⁺**, **B⁺** sowie **C⁺** und kennzeichnen Sie mit einem Pfeil in der Struktur, welche Bindung bei der Umlagerung wohin wandert (bei den beiden Umlagerungen wandert jeweils nur eine Bindung!)

Hinweis: Verbindung **B⁺** enthält bereits einen Dreiring

- b) Was ist hier die treibende Kraft für die Umlagerung? Was für Umlagerungen finden jeweils statt?