

Carbokationische Umlagerungen

Definition:

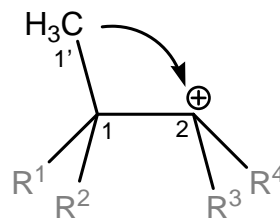
- Wanderung eines Substituenten *innerhalb* eines Carbokations unter Mitnahme der bindenden Elektronen
 - Dabei wandert das kationische Zentrum
 - Die Kohlenstoffstruktur kann verändert werden, muss jedoch nicht

Voraussetzung und Triebkraft:

- Das Kation muss ausreichend instabil sein
- Orbitale müssen ausreichend nah und gleich ausgerichtet sein
- Triebkraft ist die Stabilisierung des Kations:
 - Aromatischer Kohlenstoff ist stabiler als tertiärer/sekundärer/primärer Kohlenstoff
 - Verringerung von Spannungen

Nomenklatur:

- Allgemein: n,m-Verschiebung
- Es wird vom der ursprünglichen Bindung in beide Richtungen nummeriert (1, 1', 2, 2',...)
- n und m sind die Nummern der an der neuen Bindung beteiligten Atome
- Falls möglich: Angabe der verschobenen Gruppe
 - **Beispiel:** 1,2-Methylverschiebung



Wanderungsneigung von Substituenten:

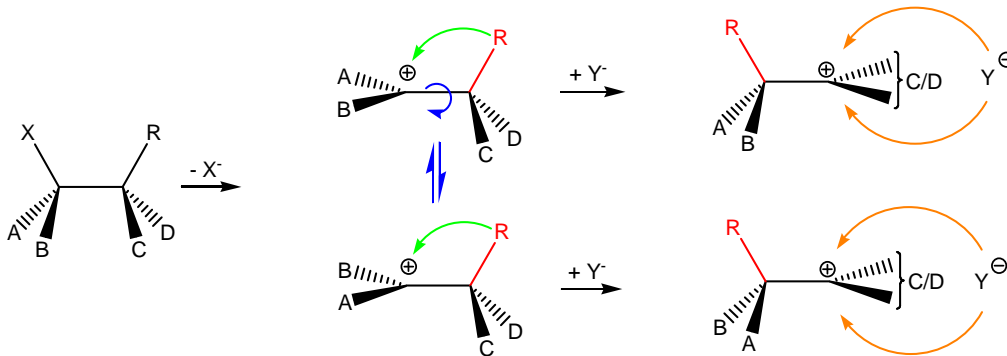
- Abhängig von verschiedenen Faktoren (I-/M-Effekt, Substitutionsgrad, Konformation gegenüber Zielatom, ...)
- Außerdem stark abhängig von Reaktionsbedingungen
- Deshalb nur schwer voraussagbar
- Allgemein gilt:
 - Arylgruppen wandern eher als Alkylgruppen
 - Tertiäre Alkylgruppen wandern eher als sekundäre bzw. primäre

Allgemein: Gruppen, die positive Ladungen eher stabilisieren als andere, wandern bevorzugt!

2 Mechanismen der Umlagerung:

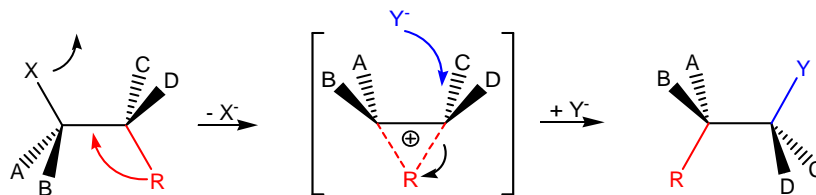
- **S_N1-analoger Mechanismus**

- Entfernen der Abgangsgruppe und Umlagerung erfolgen sukzessiv
- Dabei bildet sich ein trigonal-planares Kation
- Es erfolgt Racemisierung



- **S_N2-analoger Mechanismus**

- Entfernen der Abgangsgruppe und Umlagerung erfolgen konzertiert
- Es findet eine Inversion an Stereozentren statt

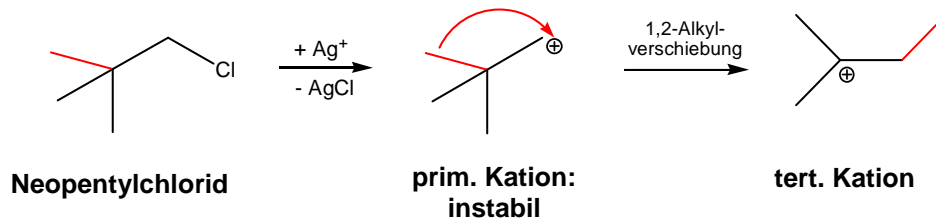


- Es findet eine Konkurrenz zwischen den Mechanismen statt.
- Bei starrer Bindungsachse findet jedoch nahezu vollständige Inversion statt
- Meist ist der S_N2-analoge Mechanismus im Vorteil
- Die Stereoinformation in der wandernden Gruppe bleibt immer erhalten.

Beispiele carbokationischer Umlagerungen:

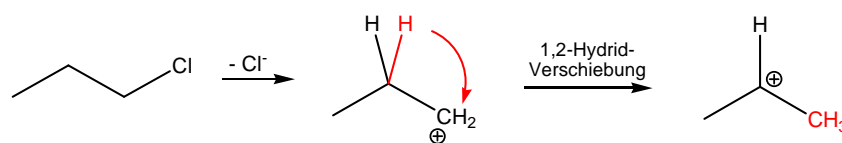
- **Wagner-Meerwein-Umlagerung**

- Allgemeiner Oberbegriff für säurekatalysierte 1,2-Alkyl-, oder 1,2-Arylumlagerungen.
- Stabilisierung durch Bildung sekundärer und tertiärer Carbokationen



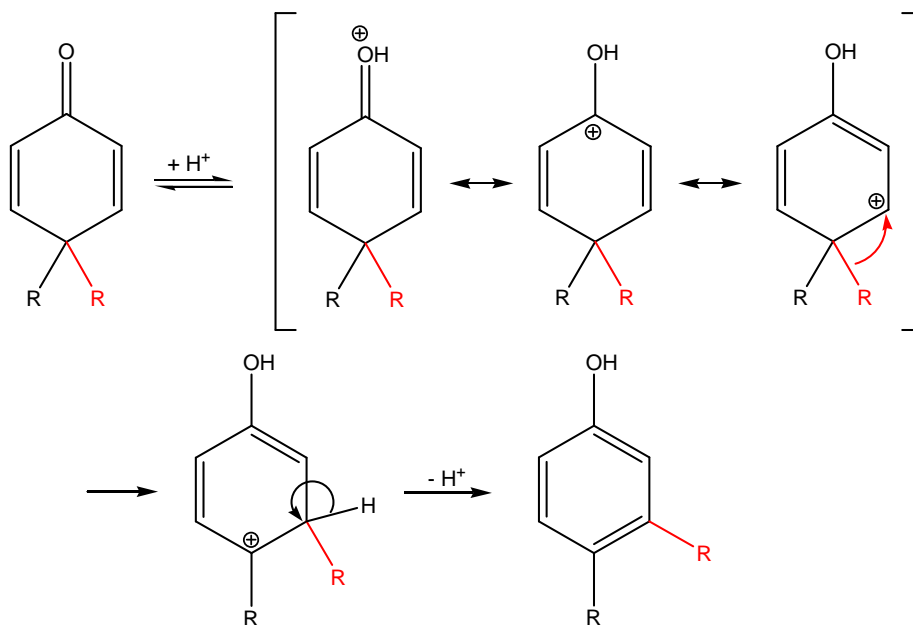
- **Hydrid-Umlagerungen**

- Verschiebung von Wasserstoff, inklusive der Bindungselektronen
- Kann unter anderem in Friedel-Crafts-Reaktionen stattfinden
- Umlagerung auch über Ringsysteme hinweg möglich



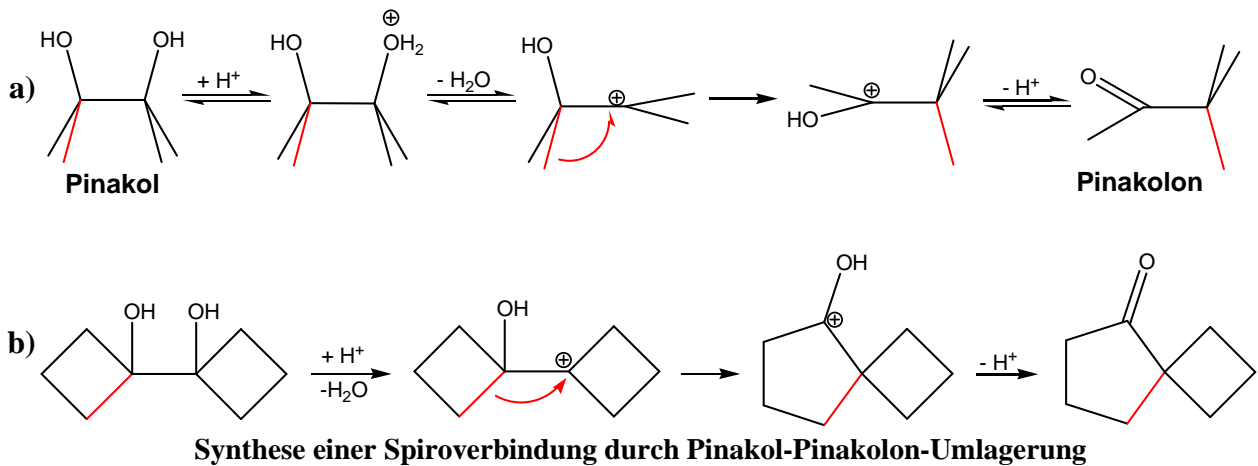
- **Dienon-Phenol-Umlagerung**

- Bildung eines Aromaten aus disubstituierten, cyclischen Dienonen



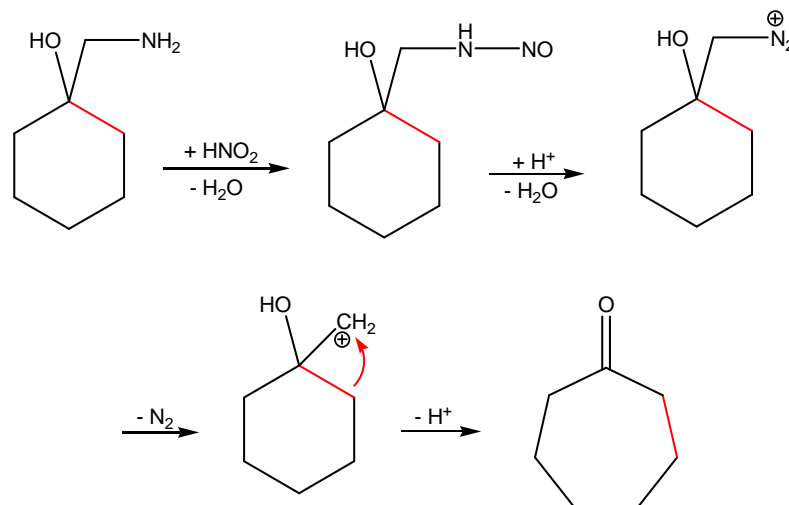
• **Pinakol-Pinakolon-Umlagerung**

- Bildung von Ketonen aus 1,2-Diolen
- Eignet sich zur Synthese von Spiroverbindungen



• **Tiffeneau-Demjanov-Reaktion**

- Reaktion zur Ringerweiterung von cyclischen β -Aminoalkoholen
- Je größer der Ausgangsring, desto kleiner ist die Ausbeute
 - Bis zu einem Zehnring eine brauchbare Methode



Quellen/Weiterführendes Lesen:

- F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie. Ein weiterführendes Lehrbuch*, 2. korrigierter Nachdruck, Wiley-VCH Weinheim, 2004
- Clayden *et al.*, *Organic Chemistry*, 6. Auflage, Oxford University Press Oxford, 2006
- L. M. Harwood, *Polar Rearrangements*, 2. Auflage, Oxford Science Publications Oxford, 2005
- N. S. Isaacs, *Reaktionszwischenstufen in der Organischen Chemie*, 1. Auflage, Verlag Chemie Weinheim - Deerfield Beach, Florida - Basel, 1980
- P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie. Eine Einführung*, 9. überarbeitete Auflage, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1988
- <http://www-organik.chemie.uni-wuerzburg.de/praktika/uebung-op1/stoff2.pdf> (abgerufen 12. April 2008)