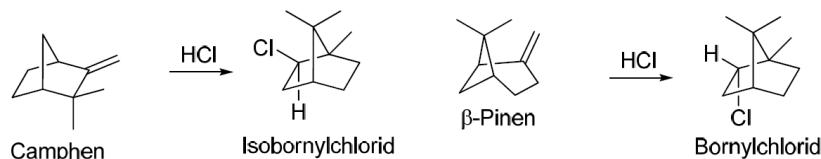


### Übung 3

1. **Umlagerungen** am Norbornylkation: Erklären Sie die nachfolgende Umlagerung. Was ist das erstaunliche daran?

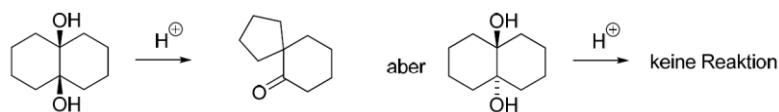


2. **Umlagerungen** am Norbornylkation: Erklären Sie die stereospezifische Bildung von Isobornylchlorid bzw. Bornylchlorid ausgehend von Camphen und  $\beta$ -Pinen.

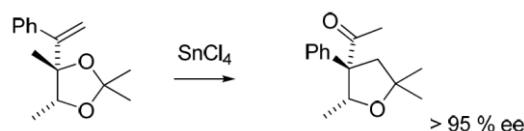


3. Erklären Sie das unterschiedliche Reaktionsverhalten der beiden diastereomeren

Diole in der Pinakolumlagerung.



4. Erklären Sie die nachfolgend gezeigte Reaktion (L. Overmann et al., JACS **2000**, 122, 8672; Org.Lett. **2001**, 3, 1225): Es handelt sich um eine weitere Anwendung der Prins-Reaktion, nämlich um die **Prins-Pinacol Synthese** von Acyltetrahydrofuranen aus Acetalen von Allyldiolen, welche hoch stereoselektiv verläuft.



5. Wie synthetisiert die Natur **Steroide** aus Terpenvorläufern? Vervollständigen Sie die Biosynthese vom Lanosterol aus Squalenepoxid.

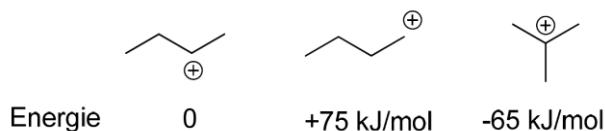
6. Synthetisieren Sie durch **Polyen-Cyclisierung** einen Vorläufer des Progesterons.

7. Stellt man das 2-Butylkation in supersauren Lösungen her, so beobachtet man im NMR-Spektrum schnelle **Umlagerungsprozesse**. Interpretieren Sie die folgenden Informationen im Hinblick auf die möglichen Umlagerungen und die beteiligten Intermediate bzw. ÜZ.

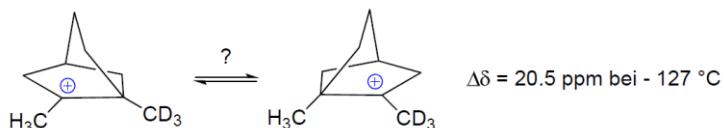
- Auch bei sehr tiefen Temperaturen entspricht das NMR-Spektrum einer symmetrischen Spezies,  $E_a < 6 \text{ kcal/mol}$ .
- Zwischen  $-100^\circ\text{C}$  und  $-40^\circ\text{C}$  werden alle H-Atome mit  $E_a = 7.4 \text{ kcal/mol}$  vertauscht.

- Oberhalb von  $-40^{\circ}\text{C}$  lagert das Kation irreversibel in das tert-Butylkation um ( $E_a = 17.9 \text{ kcal/mol}$ )

Zusatzinformationen: relative Energien einiger möglicher Strukturen für  $\text{C}_4\text{H}_7^+$ :



- Im Tieftemperatur- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des nachfolgend gezeigten Carbeniumions beobachtet man getrennte Signalsätze für die C-Atome der beiden Methylgruppen mit einer Aufspaltung von  $\Delta\delta = 20.5 \text{ ppm}$ . Spricht dies für ein klassisches oder **nichtklassisches Ion**? Falls es sich um ein Gleichgewicht handelt, auf welcher Seite liegt es und berechnen Sie die Gleichgewichtszusammensetzung. (Hinweis: Zwischen einem quaternären C-Atom und dem positiv geladenen C-Atom eines tert-Kations beobachtet man eine Verschiebungsdifferenz von etwa 200 ppm)



- Verwenden Sie die gezielte Monodeuterierung zur **Isotopen-Störungsmethode**, und beweisen Sie, daß das Cyclopentylcarbeniumion durch ein schnelles Gleichgewicht klassischer Carbeniumionen zu beschreiben ist. Wo müßten Sie das Deuterium einführen? Die chemische Verschiebung der Methylengruppen a und b zum Carbeniumion sei 5.0 ppm und 2.0 ppm.